

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003 年 4 月 3 日 (03.04.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/027189 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C09D 4/00, 7/12,  
C08J 7/18, B32B 27/30, G02B 1/10

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/08928

(22) 国際出願日: 2002 年 9 月 3 日 (03.09.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2001-267209 2001 年 9 月 4 日 (04.09.2001) JP  
特願2001-291069 2001 年 9 月 25 日 (25.09.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 大日本  
印刷株式会社 (DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.)  
[JP/JP]; 〒162-8001 東京都 新宿区市谷加賀町一丁目  
1 番 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 吉原 俊夫

(YOSHIHARA, Toshio) [JP/JP]; 〒162-8001 東京都 新宿区 市谷加賀町 1 丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会  
社内 Tokyo (JP). 新實 高宏 (NIIMI, Takahiro) [JP/JP];  
〒162-8001 東京都 新宿区市谷加賀町一丁目 1 番  
1 号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 岸本 達人, 外(KISHIMOTO, Tatsuhito et al.);  
〒104-0031 東京都 中央区京橋一丁目 1 6 番 1 0 号  
オークビル京橋 4 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): KR, US.

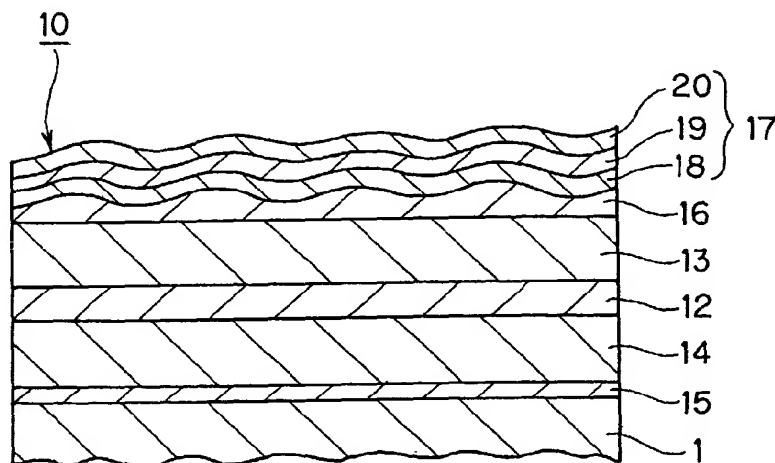
添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: COATING COMPOSITION, COATING FORMED THEREFROM, ANTI-REFLECTION COATING, ANTI-REFLECTION FILM, AND IMAGE DISPLAY DEVICE

(54) 発明の名称: コーティング組成物、その塗膜、反射防止膜、反射防止フィルム、及び、画像表示装置



(57) Abstract: A coating composition comprising (A) a binder system which comprises (a) a fluorine-containing component having a functional group effecting curing by irradiation of an ionizing radiation and/or a functional group effecting curing by heating, and has, as a whole, both a functional group effecting curing by irradiation of an ionizing radiation and a functional group effecting curing by heating, and (B) inorganic superfine particles which are capable of being dispersed in the form of a colloid in a liquid medium for a coating liquid and have a sub-micron order size; a coating formed by using the coating composition; an anti-reflection coating using the coating; and an anti-reflection film and

[続葉有]



WO 03/027189 A1



---

an image display device having the anti-reflection coating applied. The coating is a fluorine-containing coating which combines a low refractive index and a high hardness, and thus suitably used for forming a light transmitting layer constituting a mono-layer or multi-layer anti-reflection film (17), particularly a low refractive index layer (20).

(57) 要約:

屈折率が低く且つ硬度が高い含フッ素塗膜を形成し得るコーティング組成物、当該コーティング組成物を用いて形成した塗膜、当該塗膜を用いた反射防止膜、当該反射防止膜を適用した反射防止フィルム及び画像表示装置を提供する。本発明に係るコーティング組成物は、（Ａ）電離放射線で硬化する官能基及び熱硬化する極性基の一方又は両方を持つフッ素含有成分（a）を含み、全体として電離放射線で硬化する官能基及び熱硬化する極性基の両方を含有するバインダー系、及び、（Ｂ）塗工液に調製するための液状媒体中にコロイド状の形態で分散させることが可能で且つサブミクロンオーダーの無機超微粒子を含有する。このコーティング組成物を用いて形成した塗膜は、単層型又は多層型の反射防止膜 17 を構成する光透過層、特に低屈折率層 20 を形成するのに好適である。

## 明 細 書

コーティング組成物、その塗膜、反射防止膜、反射防止フィルム、及び、画像表示装置

5

## 技術分野

本発明は、屈折率が低く、硬度が高く且つ密着性が高い含フッ素塗膜を形成し得るコーティング組成物、及び、屈折率が低く、硬度が高く、密着性が高く、透明性が高く、且つ、量産性にも優れ、低い屈折率が求められる光学薄膜、なかでも特に反射防止膜の低屈折率層として好適に用いられる塗膜に関する。

10

また、本発明は、上記コーティング組成物を用いて形成した光学薄膜の層を有する反射防止膜、及び、そのような反射防止膜を適用した反射防止フィルム及び画像表示装置にも関する。

15

## 背景技術

液晶ディスプレイ（LCD）や陰極管表示装置（CRT）等の画像表示装置の表示面は、その視認性を高めるために、蛍光灯などの外部光源から照射された光線の反射が少ないことが求められる。

20

透明な物体の表面を屈折率の小さい透明皮膜で被覆することにより反射率が小さくなる現象が従来から知られており、このような現象を利用した反射防止膜を画像表示装置の表示面に設けて視認性を向上させることが可能である。反射防止膜は、表示面の上に屈折率の小さい低屈折率層を設けた単層構成、または、反射防止効果を更に良好にするために表示面の上に中～高屈折率層を1乃至複数層設け、中～高屈折率層の上に最表面の屈折率を小さくするための低屈折率層を設けた多層構成を有する。

25

単層型の反射防止膜は多層型と比べて層構成が単純なので、生産性やコストパフォーマンスに優れている。一方、多層型の反射防止膜は、層構成を組み合わせ

て反射防止性能を向上させることが可能であり、単層型と比べて高性能化を図り易い。

このような反射防止膜に含まれる低屈折率層を形成する方法は、一般に気相法と塗布法に大別され、気相法には真空蒸着法、スパッタリング法等の物理的方法と、CVD法等の化学的方法とがあり、塗布法にはロールコート法、グラビアコート法、スライドコート法、スプレー法、浸漬法、及び、スクリーン印刷法等がある。

気相法による場合には、高機能且つ高品質な透明薄膜を形成することが可能だが、高真空系での精密な雰囲気制御が必要であり、また、特殊な加熱装置又はイオン発生加速装置が必要であり、そのために製造装置が複雑で大型化するために必然的に製造コストが高くなるという問題がある。また、気相法による場合には、透明薄膜を大面積化したり或いは複雑な形状を持つフィルム等の表面に透明薄膜を均一な膜厚に形成することが困難である。

一方、塗布法のうちスプレー法による場合には、塗工液の利用効率が悪く、成膜条件の制御が困難である等の問題がある。ロールコート法、グラビアコート法、スライドコート法、浸漬法及びスクリーン印刷法等による場合には、成膜原料の利用効率が良く、大量生産や設備コスト面での有利さがあるが、一般的に、塗布法により得られる透明薄膜は、気相法により得られるものと比較して機能及び品質が劣るという問題点がある。

塗布法としては、分子構造中にフッ素原子を含有するポリマー（フッ素含有ポリマー）を含有する塗工液を支持体の表面に塗布し乾燥させるか、或いは、分子構造中にフッ素原子を含有するモノマー（フッ素含有モノマー）を含有する塗工液を支持体の表面に塗布、乾燥した後、UV照射などによって硬化させて低屈折率層を形成することが知られている。フッ素を含有するバインダーからなる塗膜は屈折率が低く、フッ素含有量が大きいほど屈折率が低くなる。また、塗膜のフッ素含有量が高くなると、汚れが付着し難くなって防汚性が向上するという効果もある。しかし、フッ素自身の分子間力が小さいので、フッ素原子を含有する分子は柔らかくなり易く、塗膜中のフッ素含有量が高くなると塗膜の硬度や強度が低下するという問題がある。

低屈折率層は原理上、反射防止膜の最表面又は表面付近に設けられることが多いので、何らかの物品による接触、衝突または摩擦などの攻撃を本来的に受け易く、塗膜の屈折率を上げるためにフッ素含有量を高くし過ぎると、硬度の著しい低下を招いて傷付き易くなり、埃や汚れを拭き取るために強く擦っただけでも傷付いてしまう場合がある。

また、低屈折率層を、表面付近ではあるが中間層として設ける場合には、外部からの攻撃に対して若干傷付きにくくなるが、塗膜の屈折率を上げるためにフッ素含有量を高くし過ぎると強度の低下も招くので、応力の集中により低屈折率層とこれに隣接する層との界面で剥離が生じ易くなる。

10 フッ素含有量の高いバインダーに、硬度又は強度の高いフッ素非含有バインダーを混合して低屈折率層を形成することによって、当該低屈折率層の硬度や強度を向上させることが可能である。しかし、この場合には、低屈折率層の全体に占めるフッ素の含有割合が低くなるので、フッ素含有バインダーによる屈折率低下作用が損なわれ、屈折率を十分に下げることができない結果を招く。

15 特開 2000-64601 号公報には、フッ素含有ポリマーからなる塗膜中に平均径 200 nm 以下のマイクロボイドを形成してなる非常に微小な多孔質構造を有する低屈折率層が開示されている。この公報に開示された低屈折率層は、塗膜中に多数のマイクロボイドを形成することにより、塗膜の屈折率を空気の屈折率（すなわち屈折率 1）に近づけることができるので、フッ素含有ポリマーのフッ素含有率を高くしなくても屈折率を下げることはできる。しかし、この場合でも、塗膜の屈折率を下げるためにマイクロボイドの量を多くし過ぎると、フッ素含有量を高くする場合と同様に塗膜の硬度や強度が低下する。

20 本発明は上記実状を鑑みて成し遂げられたものであり、その第一の目的は、屈折率が低く、硬度が高く且つ密着性が高い含フッ素塗膜を形成し得るコーティング組成物を提供することにある。

また、本発明の第二の目的は、上記第一の目的を達成し得るコーティング組成物を用いて、屈折率が低く、硬度が高く、密着性が高く、透明性が高く、且つ、塗工法により形成可能であることから量産性にも優れる塗膜を提供することにある。

また、本発明の第三の目的は、上記第一の目的を達成し得るコーティング組成物を用いて、屈折率が低く、硬度が高く、密着性が高く、透明性が高く、且つ、量産性に優れ、低い屈折率が求められる光学薄膜、なかでも特に反射防止膜の低屈折率層として好適に用いられる塗膜を提供することにある。

- 5      また、本発明の第四の目的は、上記第二又は第三の目的を達成し得る塗膜からなる光学薄膜の層を有する反射防止膜、及び、そのような反射防止膜を適用した反射防止フィルム及び画像表示装置を提供することにある。

本発明は、これらの目的のうち少なくともひとつを解決するものである。

## 10 発明の開示

上記課題を解決するための本発明に係る第一のコーティング組成物は、少なくとも、

- 15      (A) 分子中に電離放射線で硬化する官能基及び熱硬化する極性基の一方又は両方を持つフッ素含有成分 (a) を含む 1 種又は 2 種以上のバインダー成分からなり、全体として電離放射線で硬化する官能基及び熱硬化する極性基の両方を含有するバインダー系、及び、

- 20      (B) 塗工液に調製するための液状媒体中にコロイド状の形態で分散させることが可能で且つサブミクロンオーダーの無機超微粒子を含有することを特徴とする、コーティング組成物である。

また、本発明に係る第二のコーティング組成物は、(A) 分子中に電離放射線で硬化する官能基及び熱硬化する極性基の一方又は両方を持つフッ素含有成分

- 25      (a) を含む 1 種又は 2 種以上のバインダー成分からなり、全体として電離放射線で硬化する官能基及び熱硬化する極性基の両方を含有するバインダー系を溶剤に溶解又は分散してなるか、又は、液状の当該バインダー系 (A) からなる液状媒体中に、(B) サブミクロンオーダーの無機超微粒子がコロイド状に分散していることを特徴とする、コーティング組成物である。

本発明に係るコーティング組成物を塗工可能な最終濃度に調整することにより、フッ素含有成分 (a) を主体とし、全体として電離放射線で硬化する官能基

及び熱硬化する極性基の両方を含有するバインダー系を含有する共に、無機超微粒子（B）がコロイド状に分散してなる液状のコーティング組成物が得られる。

フッ素含有バインダーは屈折率が低い材料なので、屈折率の低い塗膜を形成できる。しかし、フッ素含有バインダーからなる塗膜は、原子間力が小さいフッ素原子を含有しているため硬度及び強度が不足し易い。これに対して、本発明のコーティング組成物を用いて塗膜を形成すると、当該塗膜は電離放射線の照射により硬化させることができることに加えて、硬化したフッ素含有バインダー中にコロイド状態で分散している無機超微粒子の凝集力及び硬さによって塗膜が引き締められるので、屈折率を下げるためにバインダー成分のフッ素含有量を非常に大きくした場合でも当該塗膜の硬度及び強度の著しい低下を避けることができる。

また、本発明のコーティング組成物中にコロイド状態で分散し得る無機超微粒子は、フッ素含有成分の屈折率低下作用及び成膜性に全く又は僅かしか影響しない少量で、塗膜を引き締める効果が十分に得られ、屈折率を上げたり膜を脆くするような量を配合する必要はない。無機超微粒子は、サブミクロンオーダーのサイズなので、透明性にも優れている。

さらに、本発明のコーティング組成物のバインダー系は熱硬化性極性基を含有しているので、該コーティング組成物を用いて形成した塗膜は、熱硬化性極性基の極性基としての作用によって被塗布面に対する密着性に優れている。また、この塗膜を熱硬化させた場合には、電離放射線硬化と熱硬化の2つの硬化反応によって、架橋密度を高めることができ、さらに塗膜の硬度及び強度を向上させることができる。

従って、本発明に係るコーティング組成物を用いることによって、フッ素含有率が大きくて屈折率が非常に低く、実用に耐え得る硬度及び強度を有し、密着性及び透明性にも優れた塗膜が得られる。

また、本発明によれば、上記コーティング組成物を用いる塗布法によって上記の塗膜を作成できるので、塗膜の量産性に優れている。

本発明においてはフッ素含有成分（a）に必要な応じて他のバインダー成分を適宜組み合わせ、硬化反応性基の不足分を補充する。

電離放射線で硬化する官能基を持つフッ素含有成分（a）を用いる場合には、分子中に少なくとも熱硬化する極性基を持つバインダー成分を組み合わせる。また、熱硬化する極性基を持つフッ素含有成分（a）を用いる場合には、分子中に少なくとも電離放射線で硬化する官能基を持つバインダー成分を組み合わせる。

- 5      フッ素含有成分（a）は、電離放射線で硬化する官能基と熱硬化する極性基とを併せ持つフッ素含有成分（a'）であることが好ましい。また、フッ素含有成分（a）と組み合わせられる他のバインダー成分も、電離放射線で硬化する官能基と熱硬化する極性基とを併せ持つことが好ましい。

- 10      塗膜の架橋密度を高めるために、フッ素含有成分（a）と多官能（メタ）アクリレートを組み合わせ用いることが好ましい。また、塗膜の屈折率を低くするためには、他のバインダー成分もフッ素原子を有していることが好ましい。

- 15      本発明における主要なバインダー成分であるフッ素含有成分（a）の熱硬化する極性基は、水素結合形成基であることが好ましい。この熱硬化性極性基が水素結合形成基である場合には、塗膜との密着性だけでなく、無機超微粒子（B）との親和性にも優れており、当該無機超微粒子（B）のコロイド分散を向上させることができる。

- 20      また、熱硬化性極性基は、水素結合形成基のなかでも水酸基であることが特に好ましい。熱硬化性極性基が水酸基である場合には、無機超微粒子との親和性に優れる官能基を容易に導入できると同時に、加熱或いは適度な硬化剤の存在下で処理することで架橋点の導入も容易に行える。

塗膜の屈折率を十分に低くするためには、フッ素含有成分の屈折率が1.45以下であることが好ましく、或いは、バインダー系に含まれる全バインダー成分の炭素に結合している水素の5モル%以上がフッ素原子で置換されていることが好ましい。

- 25      無機超微粒子（B）の一次粒子径は、塗膜に優れた透明性を付与するためには、1nm～500nmの範囲であることが好ましい。

また、無機超微粒子の配合によりフッ素含有成分濃度が希釈されて屈折率低下作用に悪影響を及ぼす弊害を避けるために、無機超微粒子（B）の屈折率が1.60以下であることが好ましい。



無機超微粒子（Ｂ）の具体的な材料としては、シリカ、アルミナ、フッ化マグネシウム及びフッ化カルシウムから選ばれる少なくとも一の微粒子を用いるのが好ましい。

5 無機超微粒子（Ｂ）の表面を疎水化处理することにより、溶剤又は液状のモノマー及び／又はオリゴマー中での分散性を向上させることができ、コロイド状の形態に分散させやすくなるので、好ましい。

無機超微粒子（Ｂ）は、その表面に重合性官能基を有していることが好ましい。無機超微粒子（Ｂ）の表面に、重合性官能基を付与することによって、バインダー成分と無機超微粒子（Ｂ）の間の共有結合を増やし、塗膜の硬度、強度を意図的に向上させることができる。無機超微粒子（Ｂ）の重合性官能基は、一般的には、無機超微粒子（Ｂ）と組み合わせられるバインダー成分が有するものと同様の電離放射線硬化性基及び／又は熱硬化性極性基であればよい。

15 無機超微粒子（Ｂ）が十分な硬化反応性を発現するためには、無機超微粒子（Ｂ）の粒子部分１００重量部当たり、重合性官能基を有する導入部分が１重量部以上の割合で存在していることが好ましい。また、無機超微粒子（Ｂ）の表面に存在する重合性官能基を有する導入部分の数平均分子量は、３００～２００００の範囲にあることが好ましい。

無機超微粒子（Ｂ）は、通常、固形分基準で０．１～７０重量％の範囲で用いるのが好ましい。但し、無機超微粒子（Ｂ）が重合性官能基を有する場合には、20 無機超微粒子（Ｂ）をコーティング組成物の全固形分に対して０．１～９９．５重量％の範囲で配合することができる。無機超微粒子（Ｂ）が重合性官能基を有する場合には、コーティング組成物の硬化時にバインダー成分だけでなく無機超微粒子も共有結合を形成するので、無機超微粒子を多量に配合しても塗膜は脆くなく、成膜性を維持することができる。

25 本発明に係る塗膜は、上記コーティング組成物を被塗工体の表面に塗布し、硬化させることにより得られるものであり、架橋結合により硬化しているフッ素含有バインダー中に、サブミクロンオーダーの無機超微粒子が分散された構造をもっている。

この塗膜は、上述したところから明らかなように、屈折率が非常に低く、実用

に耐え得る硬度及び強度を有し、密着性及び透明性に優れ、量産性にも優れている。この塗膜は、低い屈折率が求められる光学薄膜、なかでも特に反射防止膜の低屈折率層として好適に用いられる。

塗膜を構成するフッ素含有バインダーが架橋結合により硬化している場合には、膜硬度、膜強度、耐久性などの諸物性が優れているので好ましい。塗膜中の無機超微粒子とフッ素含有バインダーが硬化反応によって共有結合、特に架橋結合している場合には、膜硬度、膜強度、耐久性などの諸物性が、さらに向上するので好ましい。

本発明によれば、屈折率が1.45以下でありながら、十分な硬度及び強度を有する塗膜が得られる。

さらに本発明によれば、膜厚が0.05～0.3  $\mu\text{m}$ の塗膜を形成した時に、屈折率を1.45以下に調節し、且つ、JIS-K7361-1に規定されるヘイズ値を前記基材だけのヘイズ値と変わらないか又は前記基材だけのヘイズ値との差が0.1%以内となるように抑制することが可能である。

また、本発明によれば、膜厚が0.05～0.3  $\mu\text{m}$ の塗膜を形成した時に、屈折率を1.45以下に調節し、且つ、スチールウールの#0000番を用いて膜表面を20回擦ることによりヘイズの変化が認められる荷重値が1Kg以上となる塗膜を形成することができる。

また、本発明によれば、基材上に膜厚が0.05～0.3  $\mu\text{m}$ の塗膜を形成した時に、屈折率が1.45以下で、且つ、スチールウールの#0000番を用いて200g荷重で膜表面を20回擦る前後のヘイズの変化を5%以下とすることができ、非常に低い屈折率、高い透明性、及び、実用上耐え得る硬度及び強度を兼ね備えた塗膜が得られる。

そして、上記本発明に係る塗膜を含んでいる反射防止膜は、液晶表示装置やCRT等の表示面に好適に適用される。

#### 図面の簡単な説明

第1図は、本発明に係る塗膜を含んだ多層型反射防止膜により表示面を被覆し

た液晶表示装置の一例であり、その断面を模式的に示した図である。

第2図は、本発明に係る塗膜を含んだ多層型反射防止膜を設けた配向板の一例であり、その断面を模式的に示した図である。

第3図は、本発明に係る塗膜を含んだ反射防止フィルムの一例であり、その断面を模式的に示した図である。

なお、各図中の符号の意味は以下の通りである。

液晶表示装置（101）；反射防止フィルム（102）；表示面側のガラス基板（1）；画素部（2）；ブラックマトリックス層（3）；カラーフィルター（4）；透明電極層（5，7）；背面側のガラス基板（6）；シール材（8）；配向膜（9）；偏光フィルム（10）；バックライトユニット（11）；偏光素子（12）；保護フィルム（13，14）；接着剤層（15）；ハードコート層（16）；多層型反射防止膜（17）；中屈折率層（18）；高屈折率層（19）；低屈折率層（20）；基材フィルム（21）；高屈折率層（22）；低屈折率層（23）

発明を実施するための最良の形態

以下において本発明を詳しく説明する。なお、本明細書中において言及される主要な語句の定義は次の通りである。

すなわち、「（メタ）アクリル」はアクリル及びメタクリルを表し、「（メタ）アクリレート」はアクリレート及びメタクリレートを表し、「（メタ）アクリロイル」はアクリロイル及びメタクリロイルを表す。

「バインダー系」とは、塗膜に製膜性、立体的形態を付与し、塗膜中に含有される他の成分を包み込み、保持するマトリックスとしても機能する材料系である。バインダー系は単一の又は複数のバインダー成分から構成され、必要に応じて、重合開始剤や分散剤等の他の成分を含んでいても良い。バインダー系内でバインダー成分が化学反応を伴わない固化又はバインダー成分の化学反応を伴う硬化によって被塗布面に固定されると、バインダー系がバインダーとなり、皮膜が形成される。

「バインダー成分」は、化学反応を伴わない固化又はバインダー成分の化学反応を伴う硬化し得る成分であり、このような固化又は硬化によって被塗布面に対して固定されると皮膜化し、バインダー成分が相互に固定し合うと成形体が得られる。比較的分子量のモノマー及びオリゴマーは、硬化反応性を有していなければバインダーとして機能し得ないが、比較的大分子量のポリマー及びオリゴマーは、硬化反応性を有していなくても、乾燥又は冷却固化により皮膜化し、バインダーとしての機能することができる。

「フッ素含有成分」とは、分子中にフッ素原子を有するバインダー成分を意味する。フッ素含有成分は、後述するフッ素含有成分（a）に限られない。例えば、電離放射線で硬化する官能基や熱硬化する極性基等の硬化反応性の基を一切持たない、従って、硬化反応性を持たないバインダー成分であっても、分子中にフッ素原子を有するのであればフッ素含有成分に該当する。

これに対し、「フッ素非含有成分」とは、分子中にフッ素原子を全く有しないバインダー成分を意味し、硬化反応性を有していても或いは有していなくてもよい。

また、「硬化反応性」とは、バインダー成分の硬化現象を引き起こす化学反応性を意味する。

以上の定義を踏まえて、先ず、本発明に係るコーティング組成物について説明する。

本発明に係る第一のコーティング組成物は、少なくとも、

（A）分子中に電離放射線で硬化する官能基（以下において「電離放射線硬化性基」という）及び熱硬化する極性基（以下において「熱硬化性極性基」という）の一方又は両方を持つフッ素含有成分（a）を含む1種又は2種以上のバインダー成分からなり、全体として電離放射線硬化性基及び熱硬化性極性基の両方を含有するバインダー系、及び、

（B）塗工液に調製するための液状媒体中にコロイド状の形態で分散させることが可能で且つサブミクロンオーダーの無機超微粒子を含有することを特徴とする、コーティング組成物である。

また、本発明に係る第二のコーティング組成物は、上記第一のコーティング組

成物を塗工可能な液体状に調製したものであり、（Ａ）分子中に電離放射線硬化性基及び熱硬化性極性基の一方又は両方を持つフッ素含有成分（ａ）を含む１種又は２種以上のバインダー成分からなり、全体として電離放射線硬化性基及び熱硬化性極性基の両方を含有するバインダー系を溶剤に溶解又は分散してなるか、  
5 又は、液状の当該バインダー系（Ａ）からなる液状媒体中に、（Ｂ）サブミクロンオーダーの無機超微粒子がコロイド状に分散していることを特徴とする、コーティング組成物である。

上記コーティング組成物の塗工液を被塗工体の表面に塗布し、乾燥し、電離放射線を照射すると、該コーティング組成物のバインダー系は電離放射線で硬化する官能基を含有しているので塗膜内に架橋結合等の化学結合を形成し、塗膜を硬化させることができる。従って、フッ素による塗膜の硬度及び強度の低下を阻止  
10 することができる。

また、このバインダー系は極性基を有しているので、該コーティング組成物の塗工液を用いて形成した塗膜は、支持体に対する密着性に優れている。さらに、  
15 このバインダー系の極性基は熱硬化性を併せ持っているので、極性基としての作用により塗膜の密着性を向上させる効果だけでなく、熱硬化性基としての作用により架橋結合等の化学結合を形成し、塗膜を硬化させる効果もある。従って、もしも該コーティング組成物により形成された塗膜を熱硬化させる場合には、電離放射線硬化と熱硬化の２つの硬化反応によって高い架橋密度が得られ、膜硬度を  
20 さらに向上させることができる。なお、バインダー系を構成するバインダー成分が２つ以上のモノマー単位の連鎖からなるポリマーである場合、電離放射線で硬化する官能基及び熱硬化する極性基は、主鎖の末端に置換していても良いし、主鎖の途中に直接置換していても良いし、主鎖から分岐する側鎖上に置換していても良い。

25 本発明のコーティング組成物に配合されるフッ素含有成分（ａ）は、コーティング組成物に成膜性（皮膜形成能）と低い屈折率を付与するための主要なバインダー成分である。

フッ素含有成分（ａ）は、ただ塗膜の屈折率を下げる機能を有するフッ素含有成分であるというだけでなく、さらに電離放射線硬化性基を有していてフッ素に

よる塗膜の硬度及び強度の低下を阻止する機能を発揮するか、又は、熱硬化性極性基を有して被塗布面に対する密着性を高める機能を発揮するので、フッ素を含有する塗膜の物性を向上させることができる。

5 塗膜の硬度又は強度を下げる原因となるフッ素含有成分（a）自体が電離放射線によりバインダー系内において硬化する場合には、塗膜の硬度及び強度を上げる効果が高いので、フッ素含有成分（a）は、少なくとも電離放射線硬化性基を有していることが好ましい。

10 フッ素含有成分（a）は電離放射線硬化性基又は熱硬化性極性基のいずれかを有していれば充分であるが、バインダー系全体としては電離放射線硬化性基又は熱硬化性極性基の両方を含有し、フッ素による塗膜の硬度及び強度の低下を阻止する機能と、被塗布面に対する密着性を高める機能を両方とも発揮する必要がある。そのため、フッ素含有成分（a）に必要な応じて他のバインダー成分を適宜組み合わせて、硬化反応性基の不足分を補充する。

15 例えば、フッ素含有成分（a）が電離放射線硬化性基だけ有する場合、又は、フッ素含有成分（a）が電離放射線硬化性基と熱硬化性極性基を有するが、熱硬化性極性基の量が少ない場合には、分子中に少なくとも熱硬化性極性基を有するバインダー成分を組み合わせて、バインダー系に熱硬化性極性基を供給する。

20 逆に、フッ素含有成分（a）が熱硬化性極性基だけ有する場合、又は、フッ素含有成分（a）が電離放射線硬化性基と熱硬化性極性基を有するが、電離放射線硬化性基の量が少ない場合には、分子中に少なくとも電離放射線硬化性基を有するバインダー成分を組み合わせて、バインダー系に電離放射線硬化性基を供給する。

なお、2種以上のバインダー成分を組み合わせる場合には、フッ素含有成分（a）又は他のバインダー成分を2種以上用いても良い。

25 フッ素含有成分（a）が電離放射線硬化性基と熱硬化性極性基を両方とも持っているフッ素含有成分（以下において「フッ素含有成分（a'）」という）である場合には、他のバインダー成分を組み合わせなくてもバインダー系に電離放射線硬化性基と熱硬化性極性基を供給できるので好ましい。但し、この場合にも、電離放射線硬化性基又は熱硬化性極性基のいずれか一方又は両方が不足する場

合には、不足分を補充するために、電離放射線硬化性基及び熱硬化性極性基の一方又は両方を有する他のバインダー成分を組み合わせることができる。

いずれの場合でも、フッ素含有成分（a）と組み合わせる他のバインダー成分としては、電離放射線硬化性基と熱硬化性極性基を併せ持つバインダー成分であることが好ましい。特に、フッ素含有成分（a）が電離放射線硬化性基又は熱硬化性極性基のどちらかだけ有する場合には、電離放射線硬化性基と熱硬化性極性基を併せ持つ他のバインダー成分を組み合わせることによって、足りない硬化反応性基を供給できるだけでなく、フッ素含有成分（a）と他のバインダー成分が電離放射線又は熱により硬化できるので、塗膜の硬度、強度がさらに向上する。

すなわち、電離放射線硬化性基だけ有するフッ素含有成分（a）と、電離放射線硬化性基と熱硬化性極性基を併せ持つ他のバインダー成分を組み合わせる場合には、フッ素含有成分（a）が電離放射線硬化性基をバインダー系に供給し、他のバインダー成分が熱硬化性極性基の不足分を補充し、さらに、フッ素含有成分（a）と他のバインダー成分を電離放射線により硬化させることができる。

また、熱硬化性極性基だけ有するフッ素含有成分（a）と、電離放射線硬化性基と熱硬化性極性基を併せ持つ他のバインダー成分を組み合わせる場合には、フッ素含有成分（a）が熱硬化性極性基をバインダー系に供給し、他のバインダー成分が電離放射線硬化性基の不足分を補充し、さらに、フッ素含有成分（a）と他のバインダー成分は熱硬化させることができる。

さらに、フッ素含有成分（a）と他のバインダー成分を組み合わせる場合には、コーティング組成物中及び塗膜中のフッ素含有量を高める観点から、フッ素含有成分（a）だけでなく、他のバインダー成分もフッ素含有成分であることが好ましい。

具体的には以下に示すようなバインダー成分の選択又は組み合わせが好まし

- い。
- （1）電離放射線硬化性基と熱硬化性極性基を併せ持つフッ素含有成分（a'）
  - （2）上記フッ素含有成分（a'）と、少なくとも電離放射線硬化性基を有するフッ素含有成分（a）の組み合わせ
  - （3）上記フッ素含有成分（a'）と、少なくとも熱硬化性極性基を有するフッ素含有成分（a）の組み合わせ

(4) 上記フッ素含有成分 (a') と、電離放射線硬化性基と熱硬化性極性基を併せ持つフッ素非含有成分の組み合わせ

(5) 少なくとも電離放射線硬化性基を有するフッ素含有成分 (a) と、電離放射線硬化性基と熱硬化性極性基を併せ持つフッ素非含有成分の組み合わせ

- 5 (6) 少なくとも熱硬化性極性基を有するフッ素含有成分 (a) と、電離放射線硬化性基と熱硬化性極性基を併せ持つフッ素非含有成分の組み合わせ

上記 (1) 乃至 (6) の選択又は組み合わせによって、電離放射線硬化性基と熱硬化性極性基の十分な量をバランス良くバインダー系に供給することができる。

- 10 11 また、フッ素含有成分 (a) 自体が電離放射線により硬化できる点では (1) 乃至 (5) が好ましく、フッ素含有成分 (a) と他のバインダー成分が電離放射線により硬化できる点では (2)、(4)、(5) が好ましい。さらに、他のバインダー成分もフッ素原子を有している点では、(2)、(3) が好ましい。

- 15 バインダー成分の電離放射線硬化性基とは、電離放射線の照射により重合又は架橋等の大分子量化反応を進行させることができる官能基であり、例えば、光ラジカル重合、光カチオン重合、光アニオン重合のような重合反応、或いは、光二量化を経て進行する付加重合又は縮重合等の反応形式により反応が進行するものが挙げられる。その中でも、特に、アクリル基、ビニル基、アリル基等のエチレン性不飽和結合は、紫外線や電子線のような電離放射線の照射により直接、又は開始剤の作用を受けて間接的に光ラジカル重合反応を生じるものであり、光硬化の工程を含む取り扱いが比較的容易なので好ましい。
- 20

- 25 また、バインダー成分の熱硬化性極性基とは、加熱によって同じ極性基同士又は他の官能基との間で重合又は架橋等の大分子量化反応を進行させることができる官能基である。熱硬化性極性基の中でも、例えば、水酸基、カルボキシ基、アミノ基、エポキシ基等の水素結合形成基は、塗膜との密着性だけでなく、無機超微粒子 (B) との親和性にも優れており、当該無機超微粒子 (B) のコロイド分散を向上させるので好ましい。上記熱硬化性極性基の中でも、水酸基は、例えばシラノール ( $\text{Si}-\text{OH}$ ) 基のような無機超微粒子との親和性に優れる官能基を容易に導入できると同時に、加熱或いは適度な硬化剤の存在下で処理することで架橋点の導入も容易に行えるので最も好ましい。



フッ素含有成分（a）及びその他の硬化反応性バインダー成分は、一分子中に2個以上の電離放射線硬化性基及び／又は1個以上の熱硬化性極性基を有する場合には、架橋反応により十分な硬化性を示すので好ましい。

5 フッ素含有成分（a）としては、分子構造中にフッ素原子と共に、電離放射線硬化性基及び熱硬化性極性基の一方又は両方を有するフッ素含有化合物の中から、モノマー、オリゴマー、ポリマー又はこれらを任意に組み合わせた混合物を選択し用いることができる。

10 フッ素含有成分（a）のうち電離放射線硬化性基を有するフッ素含有モノマー及びオリゴマーは、塗膜の架橋密度を高める効果が高いほか、分子量が小さいので流動性が高い成分であり、コーティング組成物の塗工適性を向上させる効果もある。

さらに、フッ素含有成分（a）として液状のフッ素含有モノマー及びオリゴマーを比較的多量に用いる場合には、フッ素含有モノマー及びオリゴマーが希釈溶剤として機能し、溶剤を用いなくても他の配合成分を溶解又は分散させ、且つ、  
15 無機超微粒子をコロイド状に分散させることが可能であり、溶剤を含有していない液状のコーティング組成物を調製することも可能である。

一方、フッ素含有成分（a）のうちフッ素含有ポリマーは、すでに分子量が大きいため、フッ素含有モノマー及び／又はオリゴマーと比べて成膜性が高い。このフッ素含有ポリマーに上記フッ素含有モノマー及びオリゴマーと組み合わせ  
20 ると、流動性が高められるので塗工適性を改善することができ、また、架橋密度も高められるので塗膜の硬度や強度を向上させることができる。

電離放射線硬化性基だけ有するフッ素含有成分（a）としては、エチレン性不飽和結合を有するフッ素含有モノマーを広く用いることができ、より具体的には、フルオロオレフィン類（例えばフルオロエチレン、ビニリデンフルオリド、テ  
25 トラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロブタジエン、パーフルオロ - 2, 2 - ジメチル - 1, 3 - ジオキソールなど）を例示することができる。

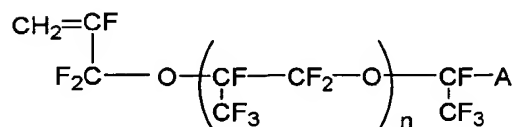
熱硬化性極性基だけ有するフッ素含有成分（a）としては、例えば、4 - フルオロエチレン - パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体；フルオロエチレ

ン—炭化水素系ビニルエーテル共重合体；エポキシ、ポリウレタン、セルロース、フェノール、ポリイミド等の各樹脂のフッ素変性品などを例示することができる。

電離放射線硬化性基と熱硬化性極性基とを併せ持つフッ素含有成分（a'）としては、フッ素含有成分（a）に属するポリマー又はオリゴマーを合成する原料として後述される、極性基を有するフッ素非含有モノマーの水素の一部を、フッ素原子に置換したものをを用いることができる。特に、エチレン性不飽和結合のα位にフッ素原子を導入したものが、低屈折率化や塗膜の高強度化に優位であるため、好ましく用いることができる。

例えば、下記式 1 で表される 1, 1, 2-トリフルオロアシルオキシモノマー

式 1

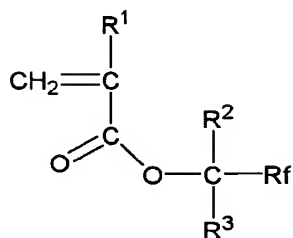


（式中、-Aは、-CH<sub>2</sub>OH、-COOCH<sub>3</sub>、-CN、又は-COOHであり、特に-Aが-CH<sub>2</sub>OHである場合には溶解性に優れ、アセトン、酢酸、テトラヒドロフラン（THF）等の溶剤に可溶なので好ましい。nは整数であり、特に1～3の範囲の整数が好ましい。）

が、電離放射線硬化性基と熱硬化性極性基とを併せ持つフッ素含有モノマーとして好適に用いられる。

その他にも、電離放射線硬化性基と熱硬化性極性基とを併せ持つフッ素含有成分（a'）としては、アクリル又はメタクリル酸の部分及び完全フッ素化アルキル、アルケニル、アリアルエステル類（例えば下記式 2 又は下記式 3 で表される化合物）

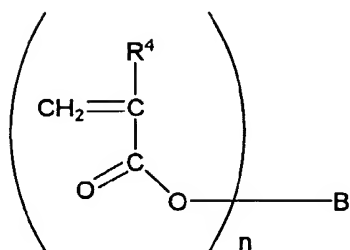
式 2



(式中、 $\text{R}^1$ は水素原子、炭素数1～3のアルキル基又はハロゲン原子を表す。 $\text{R}^f$ は完全又は部分フッ素化されたアルキル基、アルケニル基、ヘテロ環またはアリール基を表す。 $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、ヘテロ環、アリール基又は上記 $\text{R}^f$ で定義される基を表す。 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^f$ はそれぞれフッ素原子以外の置換基を有していても良い。また、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^f$ の任意の2つ以上の基が互いに結合して環構造を形成しても良い。)

10

式 3



(式中、 $\text{B}$ は完全または部分フッ素化された $n$ 価の有機基を表す。 $\text{R}^4$ は水素原子、炭素数1～3のアルキル基又はハロゲン原子を表す。 $\text{R}^4$ はフッ素原子以外の置換基を有していても良い。 $n$ は2乃至8の整数を表す。)、

完全または部分フッ素化ビニルエーテル類、完全または部分フッ素化ビニルエステル類、完全または部分フッ素化ビニルケトン類等を例示することができる。

フッ素含有成分(a)として用いられるオリゴマー、ポリマーは、先ず、電離放射線硬化性基と熱硬化性極性基とを併せ持つフッ素含有成分(a')に属するモノマー又はオリゴマー、特に好ましくは、上記1, 1, 2-トリフルオロアリ

20

ルオキシモノマーのようにエチレン性不飽和結合等の電離放射線硬化性基を一つだけ有するモノマー又はオリゴマーを重合させることによって、フッ素原子を含有し、且つ、極性基を有するペンダント構造を有する中間体ポリマーを合成する。中間体ポリマーは、フッ素含有成分（a）に属するモノマー又はオリゴマーと、フッ素含有成分（a）に属さないモノマー又はオリゴマーとの共重合体であつてもよい。同様の中間体ポリマーは、電離放射線硬化性基だけ有するフッ素含有モノマーと、電離放射線硬化性基と極性基を併せ持つフッ素非含有モノマーとを共重合させることでも得られる。

ここで、電離放射線硬化性基と極性基を併せ持つフッ素非含有モノマーとして  
10 は、エポキシ（メタ）アクリレート類、グリシジル（メタ）アクリレート類、グリセロールモノ（メタ）アクリレート類、グリセロールジ（メタ）アクリレート類、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート及びそのカプロラクトン変性品、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート及びそのカプロラクトン変性品、リン酸（メタ）アクリレート類、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート  
15 類、ポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート類、ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコール共重合体の（メタ）アクリレート類、コハク酸アクリレート類、アクリルアミド等を例示することができる。

そして、上記中間体ポリマーの極性基に対して重縮合や重付加可能な官能基とエチレン性不飽和結合等の電離放射線硬化性基とを併せ持つ化合物を反応させ  
20 ると、中間体ポリマーの極性基の一部を介して電離放射線硬化性基が導入され、電離放射線硬化性基と極性基を併せ持つフッ素含有成分（a'）に属するオリゴマー、ポリマーが合成される。中間体ポリマーの極性基に対して重縮合や重付加可能な官能基は、中間体ポリマーの極性基として例示されたものの中から適宜選択することができる。なお、中間体ポリマーに電離放射線硬化性基と共に導入さ  
25 れる残基部分にフッ素原子が置換している場合には、得られるオリゴマー又はポリマーの屈折率がさらに低くなるので好ましい。

フッ素含有成分（a'）であるオリゴマー、ポリマー中に含まれる電離放射線硬化性基の量と極性基の量の比（電離放射線硬化性基：極性基）が、20モル%：80モル%～90モル%：10モル%の範囲にあると電離放射線硬化性と支持体

に対する密着性のバランスがとれているので好ましい。

本発明においては必須のバインダー成分としてフッ素含有成分（a）を用いるが、必要に応じて他のバインダー成分をフッ素含有成分（a）と共に用いることができる。塗膜の硬度、強度、密着性などを向上させたり或いは屈折率を所定の

5 値に調整するなどのように諸性質を制御するために、本発明の目的を逸脱しない範囲で、フッ素を含有しないバインダー成分を用いても良い。他のバインダー成分としては、非反応性のフッ素非含有オリゴマー及びポリマー、非反応性のフッ素含有オリゴマー及びポリマー、硬化反応性のフッ素非含有モノマー、オリゴマー及びポリマーを適宜使用できる。

10 例えば、非反応性のフッ素非含有オリゴマー及びポリマーとしては、光学薄膜を形成するために従来から用いられている透明樹脂、例えば、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリオレフィン、ポリスチロール、ポリアミド、ポリイミド、ポリビニルクロライド、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリカーボネートのような重合性官能基を

15 有さない非硬化反応性ポリマーを挙げることができる。

非反応性のフッ素含有オリゴマー又はポリマーとしては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン；4-フルオロエチレン-6-フルオロプロピレン共重合体；4-フルオロエチレン-エチレン共重合体；ポリビニルフルオリド；ポリビニリデンフルオリド；フッ素変性シリコン樹脂等を例示することができる。

20 また、硬化反応性のフッ素非含有モノマー、オリゴマー及びポリマーとしては、エチレン性不飽和結合のような重合性官能基を有するモノマーやオリゴマー、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシ3-フェノキシプロピルアクリレート、カルボキシポリカプロラクトンアクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド等の単官能（メタ）アクリレート；エチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレートモノステアレート等のジアクリレート；トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート等のトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート誘導体やジペンタエリスリトールペンタアクリ

25

レート等の多官能（メタ）アクリレート、或いは、これらのラジカル重合性モノマーが重合したオリゴマーを例示することができる。また、上記非硬化反応性ポリマーにエチレン性不飽和結合のような重合性官能基を導入した硬化反応性ポリマーを例示することができる。さらに上記フッ素含有成分（a'）の中間体ポリマーを製造する原料として例示したような電離放射線硬化性基と極性基を併せ持つフッ素非含有モノマーも用いることができる。

他のバインダー成分は、フッ素含有成分（a）との間で架橋結合を形成できる電離放射線硬化性基、特にエチレン性不飽和結合を有することが好ましい。また、他のバインダー成分であるモノマーは、エチレン性不飽和結合等の電離放射線硬化性基を一分子内に2つ以上持つものが好ましく、その中でも多官能（メタ）アクリレートが好ましい。さらに、塗膜の屈折率を低くするためには、他のバインダー成分もフッ素原子を有していることが好ましい。

また、本発明のコーティング組成物には、フッ素含有成分と無機超微粒子の相溶性を向上させるために、フェドルフ（Fedros）が提案したS P値の算定式に基づくS P値が8.5～12のフッ素非含有モノマー及び／又はオリゴマーを配合してもよい。コーティング液の状態では無機超微粒子が十分に分散し透明状態であっても、塗膜が乾燥する途中で無機超微粒子が凝集して白化する場合がある。これに対して本発明のコーティング組成物に、フッ素含有成分と無機超微粒子の両方に親和性の大きいフッ素非含有モノマー及び／又はオリゴマーを配合することによって、このような塗膜の白化を防止することができる。

ここで、2官能以上のエチレン性不飽和結合を有し、且つ、S P値が8.5～12のフッ素非含有モノマー及び／又はオリゴマーとして、具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド等の単官能（メタ）アクリレート；ペンタエリスリトールトリアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレートモノステアレート等のジアクリレート；トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート等のトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート誘導体やジペンタエリスリトールペンタアクリレート等の多官能（メタ）アクリレート、或いは、これらのラジカル重合性モノマーが重合したオリゴマーを例示すること

ができる。これらのフッ素非含有モノマー及び／又はオリゴマーは、2種以上を組み合わせて用いても良い。

本発明に係るコーティング組成物を大面積へ均一に塗工するためには、後述するようにケトン系溶剤又はその混合物を用いるのが好ましいが、ケトン系溶剤又はその混合物のS P値も上記8. 5～12の範囲に収まるので、この範囲のS P値を持つフッ素非含有モノマー又はオリゴマーを用いる場合には、フッ素含有成分と無機超微粒子の相溶性が向上すると同時に、コーティング組成物の溶剤への溶解性や塗工適性が向上するという効果もある。

フッ素含有成分と無機超微粒子の相溶性を向上させるためのフッ素非含有モノマー及び／又はオリゴマーは、本発明のコーティング組成物中の固形分全量に対して、通常0. 1～70重量%程度の割合で含有させる。

上記したフッ素含有成分(a)に属するモノマー、オリゴマー、ポリマー、及び、フッ素含有成分(a)に属しないモノマー、オリゴマー、ポリマーを適宜組み合わせて、成膜性、塗工適性、電離放射線硬化の架橋密度、フッ素含有量、熱硬化性を有する極性基の含有量等の諸性質を調節することができる。例えば、モノマー、オリゴマーにより架橋密度と加工適性が向上し、ポリマーによりコーティング組成物の成膜性が向上する。

本発明においては、フッ素含有成分(a)の中から数平均分子量(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定したポリスチレン換算数平均分子量)が2,000以下のモノマー、数平均分子量が2,000～10,000のオリゴマー、及び、数平均分子量が10,000～200,000のポリマーを適宜組み合わせ、さらに必要に応じてフッ素含有成分(a)以外のバインダー成分を組み合わせ、塗膜の諸性質を容易に調節することが可能である。

特に、フッ素含有成分(a)に属する数平均分子量が10,000～200,000であるポリマーと、エチレン性不飽和結合を2つ以上有する多官能(メタ)アクリレートを組み合わせることにより、塗工適性、成膜性、膜硬度、膜強度などを含めた諸物性のバランスがとり易いので好ましい。

本発明においては、コーティング組成物に配合するフッ素含有成分(a)及び当該フッ素含有成分(a)以外のフッ素含有成分に含まれるフッ素の量によって、

バインダー成分全体に含まれるフッ素の量が決まる。そして、フッ素含有成分 (A) を主体とするバインダー成分のフッ素含有量を制御することによって、得られる塗膜の屈折率を調節することができる。すなわち、コーティング組成物に配合するフッ素含有成分 (a) 又はそれ以外のフッ素含有成分のフッ素含有率が  
5 高いほど又は配合量が多いほど、コーティング組成物及び当該コーティング組成物を用いて形成した塗膜のフッ素含有量が多くなり、屈折率が低くなる。一方、コーティング組成物に配合するフッ素含有成分 (a) 又はそれ以外のフッ素含有成分のフッ素含有率が低いほど又は配合量が少ないほど、コーティング組成物及び当該コーティング組成物を用いて形成した塗膜のフッ素含有量が少なくなり、  
10 屈折率が高くなる。

塗膜の屈折率を十分に低くするためには、フッ素含有成分 (a) の屈折率が 1.45 以下、特に 1.42 以下であることが好ましく、フッ素含有成分 (A) 以外のフッ素含有成分の屈折率も 1.45 以下、特に 1.42 以下であることが好ましい。また、フッ素含有率の点では、フッ素含有成分 (a) を主体とする全バイ  
15 ンダー成分の炭素に結合している水素の 5 モル%以上、特に 20 モル%以上がフッ素原子で置換されていることが好ましい。

しかし、バインダー成分のフッ素含有量が大きくなり過ぎると、当該バインダー成分を含有するコーティング組成物から形成される塗膜の硬度や強度が低下し、低屈折率層等の光学薄膜としての実用に耐えられなくなってしまうという問題がある。従来は、フッ素含有成分の屈折率が約 1.42 以下となると、フッ素含有量が大きくなり過ぎてしまい、十分な硬度や強度を有する塗膜を得ることが困難であった。

これに対して、本発明においては後述するように、フッ素含有成分 (a) を主体とするバインダー成分に無機超微粒子を配合することにより、コーティング組成物中の全バインダー成分の分子を構成する炭素に結合している水素原子の 2  
25 0 モル%以上がフッ素原子で置換されているものを用いる場合でも、或いは、屈折率が 1.42 以下のフッ素含有成分を用いる場合でも、実用に耐え得る硬度や強度を有する塗膜を形成することが可能である。なお、フッ素含有成分のフッ素置換率は、NMR 法や元素分析法により測定することができる。



本発明のコーティング組成物に配合される無機超微粒子（B）は、フッ素含有量の高いバインダー系（A）を硬化させてなるバインダーにより形成された塗膜に対して、実用上耐え得る硬度及び強度を付与するための成分である。

すなわち、フッ素含有成分（a）を主体とするバインダー系（A）に無機超微  
5 粒子をコロイド状に分散させた塗工液を被塗工体の表面に塗布し、乾燥などの方法で固化させた後、さらに電離放射線硬化させることによって、上記バインダー系（A）の硬化物からなるバインダー中に無機超微粒子が均一に分散した塗膜が得られる。この塗膜は、均一に分散した無機超微粒子の凝集力及び粒子自体の硬さによって引き締められるので、屈折率を下げるためにバインダー成分のフッ素  
10 含有量を高めた場合でも当該塗膜の硬度及び強度の著しい低下を避けることができ、実用上耐え得る硬度及び強度を有している。

また、本発明のコーティング組成物中にコロイド状態で分散し得る無機超微粒子（B）は、フッ素含有成分（a）及び／又はそれ以外のフッ素含有成分の屈折率低下作用及び成膜性に全く又は僅かしか影響しない少量で、塗膜を引き締める  
15 効果が十分に得られ、屈折率を上げたり膜を脆くするような量を配合する必要はない。

本発明のコーティング組成物は、溶剤を用いて塗工作業に用いられる濃度に最初から調製する場合のほか、溶剤を全く或いは少量しか含有しない高濃度の状態で保存し、使用直前に溶剤を加えて塗工作業に用いられる濃度に調節する場合がある。また、フッ素含有成分として、液状のフッ素含有モノマー及び／又はオリ  
20 ゴマーを比較的多量に用いることによって、溶剤を用いずにコーティング組成物を塗工液の状態に調製できる場合もある。いずれの場合であっても本発明においては、無機超微粒子（B）は、最終的に塗工液中でコロイド状の形態となって均一に分散可能なものであることが必要である。

従って、無機超微粒子（B）としては、本発明のコーティング組成物を塗工液  
25 に調製するための溶剤中に、又は、本発明のコーティング組成物を溶剤を用いずに塗工液に調製するための液状のフッ素含有モノマー及び／又はオリゴマー中に、コロイド状の形態となって均一に分散させることが可能なものであることが必要である。

本発明に係るコーティング組成物には、比較的少量の無機超微粒子を配合するだけでも十分に塗膜の硬度及び強度を向上させることが可能であり、無機超微粒子の配合によりフッ素含有成分の濃度が希釈されて屈折率低下作用に悪影響を及ぼす弊害を完全に排除し或いは僅かな程度に止めることが可能である。しかしながら、無機超微粒子を比較的多めに用いる場合には、フッ素含有成分による屈折率低下作用に悪影響を及ぼす可能性が全くない訳ではないので、無機超微粒子としては屈折率が1.60以下、特に1.55以下のものが好ましく用いられる。例えば、アルミナ $Al_2O_3$ （屈折率：1.53）、シリカ $SiO_2$ （屈折率1.46）、フッ化マグネシウム $MgF_2$ （屈折率1.38）、フッ化カルシウム $CaF_2$ （屈折率1.36）等を例示することができ、これらの中から上記したように、溶剤又はモノマー及び／又はオリゴマー中にコロイド状分散可能なものを選択して用いるのが好ましい。特に低い屈折率が要求される場合には、上記例示の無機超微粒子のなかでもコロイダルシリカ（ $SiO_2$ ）微粒子を用いるのが好ましい。また、塗膜に十分な硬度を付与することが優先される場合には、アルミナ（ $Al_2O_3$ ）微粒子を用いるのが好ましい。

また、無機超微粒子（B）は、塗膜に十分な透明性を確保するために、いわゆる超微粒子サイズのものを用いる。ここで「超微粒子」とはサブミクロンオーダーの粒子のことであり、一般的に「微粒子」と呼ばれている数 $\mu m$ から数100 $\mu m$ の粒子径を有する粒子よりも粒子径の小さいものを意味している。本発明において用いられる無機超微粒子（B）の具体的なサイズは、本発明のコーティング組成物が適用される光学用薄膜の用途及びグレードによっても相違するが、一般的には一次粒子径が1nm～500nmの範囲のものを用いるのが好ましい。一次粒子径が1nm未満では、塗膜に十分な硬度及び強度を付与することが困難になり、一方、一次粒子径が500nmを超えると、塗膜の透明性が損なわれ用途によっては適用不可能となる場合がある。無機超微粒子の一次粒子径は、走査型電子顕微鏡（SEM）等により得られる二次電子放出のイメージ写真から目視計測してもよいし、動的光散乱法や静的光散乱法等を利用する粒度分布計等により機械計測してもよい。

上記した一次粒子径の範囲のうち、一次粒子径が1～100nmの無機超微粒

子（Ｂ）は、反射防止膜の低屈折率層のような極薄の光学薄膜を形成するのに好適であり、一次粒子径が１００～５００ｎｍの無機超微粒子（Ｂ）は、光学薄膜のうちでも比較的厚めのモスアイ（Mos-eye）構造膜を形成するのに好適である。

5      なお、無機超微粒子は、コロイド状に分散可能で塗膜の硬度及び強度を確保することができ、且つ、サブミクロンオーダーのサイズで透明性を確保できるものである限り、その粒子形状が球状であっても針状であっても、その他どのような形状であっても本発明に用いることができる。

10      無機超微粒子の一部が金属水酸化物になっており、水が吸着して水和した構造をとっていると、溶剤又は液状のモノマー及び／又はオリゴマー中でコロイド状の形態に分散させやすいので好ましい。

15      また、無機超微粒子の表面を疎水化处理することにより、溶剤又は液状のモノマー及び／又はオリゴマー中での分散性を向上させることができ、コロイド状の形態に分散させやすくなる。無機超微粒子の表面には水酸基が多く存在し、フッ素含有成分と無機超微粒子の親和性がそれほど良くないので、本発明のコーティング組成物中に多量の無機超微粒子を配合する場合には、無機超微粒子が十分に分散したコーティング液が得られるとしても、当該コーティング液を塗工後に乾燥させる過程において塗膜内で無機超微粒子の凝集が起こり、塗膜が白化する場合がある。これに対して、無機超微粒子を疎水化处理することにより撥水性の強いフッ素含有成分に対する無機超微粒子の相溶性が向上するので、このような白化を防止できるという効果も得られる。

20      無機超微粒子は、低分子有機化合物で被覆することにより疎水性を付与することができる。具体的には、低分子有機化合物を有機溶剤中に溶解させておき、この溶液中に、無機超微粒子を分散させた後に有機溶剤を完全に蒸発除去することにより、被覆できる。低分子有機化合物としては、例えば、ステアリン酸、ラウリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレイン酸のような低分子有機カルボン酸、及び、低分子有機アミン等を例示することができる。

25      また、無機超微粒子をシランカップリング剤やチタネートカップリング剤等のカップリング剤で表面処理することによっても疎水化することができる。カップリング剤の中でも、フッ素原子を含有するシランカップリング剤（フッ素系シラ

ンカップリング剤)により無機超微粒子の表面を疎水化处理すると、特にフッ素含有成分に対して優れた相溶性が得られ、塗膜の白化を有効に防止できる。

ここで、シランカップリング剤としては具体的に、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-  
5 (3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、3-メタクリロキシプロ  
10 ピルトリメトキシシラン等を例示することができる。

これらのうち、反応性基を持つシランカップリング剤で処理した場合は、バインダー成分の熱硬化性極性基とシランカップリング剤のアルコキシ基及び熱硬化が可能な官能基が容易に強固な結合を形成し、塗膜の強度を向上させることができる。

15 チタネートカップリング剤としては、具体的には、味の素(株)より市販されている、製品名プレニアクトKR-TTS、KR-46B、KR-55、KR-41B、KR-38S、KR-138S、KR-238S、338X、KR-44、KR-9SA、KR-ET等が例示でき、更に、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラn-プロポキシチ  
20 ン、テトラn-ブトキシチタン、テトラsec-ブトキシチタン、テトラtert-ブトキシチタン等の金属アルコキシドも使用することができる。

フッ素系シランカップリング剤としては、例えば、GE東芝シリコーン(株)製のフルオロアルキルシランカップリング剤である商品名TSL8262、TSL8257、TSL8233、TSL8231等を例示することができる。

25 疎水化处理された無機超微粒子は市販品として入手することも可能である。そのような市販品としては、例えば、SiO<sub>2</sub>微粒子の表面に有機低分子化合物を吸着させることにより表面を疎水性にした製品があり、日産化学(株)が商品名オルガノシリカゾルとして供給している。

本発明のコーティング組成物には、フッ素含有成分(a)を含むバインダー成

分、無機超微粒子及びその他の成分を含む固形分全量に対して、無機超微粒子を 0.1～70 重量%の割合で含有させるのが好ましく、下限を 0.3 重量%以上とし、且つ／又は、上限を 50 重量%以下、特に 30 重量%以下とすることが、さらに好ましい。ここで、コーティング組成物の固形分とは溶剤以外の全ての成分

- 5 分であり、液状のモノマー及びオリゴマーも固形分に含まれる。コーティング組成物中の無機超微粒子の配合割合が少なすぎると、塗膜の硬度及び強度が充分に向上せず、一方、無機超微粒子の配合割合が多すぎると、フッ素含有成分が希釈されて屈折率を充分に下げることができなくなると共に、コーティング組成物中のバインダー成分が相対的に少なくなると塗膜が脆くなり、膜強度が低下する。
- 10 本発明に係るコーティング組成物に、無機超微粒子を固形分基準で 0.1～70 重量%の割合で含有させることにより、フッ素含有成分の屈折率低下作用に全く或いはほとんど悪影響を及ぼすことなく、塗膜の硬度及び強度を向上させることが可能であり、非常に低い屈折率を有し、且つ、硬度及び強度にも優れた塗膜が得られる。

- 15 バインダー系（A）中の熱硬化性極性基が水酸基であり、且つ、無機超微粒子（B）の表面が部分的に金属水酸化物となって水酸基を生じている場合には、バインダー成分と無機超微粒子（B）の水酸基同士が加熱により脱水重縮合を起こして共有結合を形成できるので、塗膜の硬度、強度が向上する。バインダー成分の熱硬化性極性基が水酸基でない場合でも、無機超微粒子（B）の表面の水酸基
- 20 と共有結合を形成できる場合がある。

また、無機超微粒子（B）の表面に、重合性官能基を付与することによって、バインダー成分と無機超微粒子（B）の間の共有結合を増やし、塗膜の硬度、強度を意図的に向上させることができる。

- 無機超微粒子（B）の表面の重合性官能基は、バインダー成分の電離放射線硬化性基及び／又は熱硬化性極性基と重合して共有結合を形成できるものであれば特に限定されず、無機超微粒子（B）と組み合わせられるバインダー成分が有する電離放射線硬化性基及び／又は熱硬化性極性基に合わせて適切な反応形式のものをを用いることができる。一般的には、組み合わせられるバインダー成分が有するものと同様の電離放射線硬化性基及び／又は熱硬化性極性基であればよい。
- 25

例えば、エチレン性不飽和結合を有するフッ素含有成分（a）と、同じくエチレン性不飽和結合を有する無機超微粒子（B）を組み合わせ、必要に応じて光ラジカル重合開始剤を添加することができ、或いは、エポキシ基を有するフッ素含有成分（a）と、アミノ基や水酸基を有する無機超微粒子（B）を組み合わせ、  
5 必要に応じてエポキシ反応の硬化剤を添加することができる。無機超微粒子（B）への官能基の導入方法、及び、硬化反応の取り扱いの簡便性を考慮すると、無機超微粒子（B）表面の重合性官能基としては、エチレン性不飽和結合等の電離放射線硬化性基を用いるのが好ましい。

無機超微粒子の表面に、重合性官能基、好ましくはエチレン性不飽和結合等の  
10 電離放射線硬化性基を付与する方法は、以下の3つに大別される。

（1）重合性官能基を含むモノマー、オリゴマー、ポリマーを無機超微粒子の表面に吸着させる方法。

（2）重合性官能基を有するカップリング剤で無機超微粒子の疎水化を行なうと同時に、表面に反応性の官能基を導入する方法。

15 （3）反応性の官能基を持つポリマーを無機超微粒子の表面にグラフトさせる方法。

上記（1）の手法では、無機超微粒子の分散溶液に重合性官能基を含む成分を添加する際に、例えば、無機超微粒子の表面が親水性であれば極性基をもつものを（水素結合、静電気の利用、親水性相互作用の利用）、疎水性であれば親水性  
20 の環境で疎水性のものを（疎水性の相互作用の利用）、また、無機超微粒子が酸性のものであれば塩基性（酸-塩基相互作用の利用）のものを選定すると、無機超微粒子表面へ吸着する量を増加させることができる。

上記（2）の手法では、先に例示したカップリング剤を必要であれば酸又は塩基触媒の存在下で無機超微粒子の表面の極性基と重縮合反応させることで容易  
25 に導入することができる。この際、使用可能なカップリング剤としては、先に疎水化処理の際に列挙したものに加え、末端や側鎖にアルコキシ基を導入したモノマー、オリゴマー、ポリマーも使用することができる。

上記（3）の無機超微粒子表面へのポリマーのグラフト化反応は、以下の3つに大別される。

(3 a) ポリマー成長末端を無機超微粒子で補足させる方法

無機超微粒子の表面に存在する水酸基（ $-OH$ ）はラジカルなどの活性種を補足する作用があるため、例えば、無機超微粒子の存在下で多官能モノマー又はオリゴマーの重合反応を行うか、或いは、多官能モノマー又はオリゴマーの重合系に無機超微粒子を添加することにより微粒子表面に重合性官能基を有するモノマー、オリゴマー又はポリマーを結合させることができる。塊状重合など、モノマー中に微粒子を練りこんで重合反応を行うときには有効であるが、結合の効率は悪い。

(3 b) 無機超微粒子の表面から重合反応を開始させる方法

ラジカル重合開始剤などの重合開始活性種を予め無機超微粒子の表面に形成しておき、多官能モノマー又はオリゴマーを用いて微粒子表面からポリマーを成長させる方法である。高分子量の重合反応性ポリマー鎖が得られやすいが、連鎖移動等の制御が困難である。

(3 c) 反応性基を持つポリマーと無機超微粒子表面の水酸基を結合させる方法

2官能以上の反応性基を有するポリマーを用い、当該ポリマー末端の反応性基と無機超微粒子表面の水酸基とを直接結合させるか、或いは、ポリマー末端の反応性基又は無機超微粒子表面の水酸基のいずれか又は両方に他の反応性基を結合させた後に結合させる方法である。ポリマーとして多くの種類を用いることができ、比較的簡便な操作で結合効率も良好である。

無機超微粒子表面へポリマーを結合させる方法は、粒子表面の水酸基と反応性基を持つポリマー間の脱水重縮合反応を利用するため、ポリマー及びその溶液中に無機超微粒子を分散させて80℃以上で3時間以上加熱する。

重合性官能基を有する無機超微粒子（B）は市販品として入手することも可能である。そのような市販品としては、例えば、フランスのクラリアント社（Clariant Corp.）が商品名ハイリンクOG（Highlink OG）シリーズとして供給する表面処理 $SiO_2$ 微粒子のうち、エチレン性不飽和結合や水酸基やアミノ基などの反応性基を含有する反応性有機基を結合させた製品を例示することができる。より具体的に、エチレン性不飽和結合を有する製品としては、 $SiO_2$ 微粒子表面のシ

ラノール基に、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートや2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレートのような水酸基含有（メタ）アクリレートをエーテル結合させたものがある。水酸基を有する製品としては、 $\text{SiO}_2$ 微粒子表面のシラノール基にエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ポリエチレングリコール類、グリセロール、トリメチロールプロパンのような多価アルコール、或いは、アルコキシシランをエーテル結合させたものがある。アミノ基を有する製品としては、 $\text{SiO}_2$ 微粒子表面のシラノール基に、エタノールアミンのような水酸基含有アミンをエーテル結合させたものがある。

このようにして、無機超微粒子の表面に、重合性官能基を有するモノマー、オリゴマー又はポリマー構造の部分を導入できる。無機超微粒子（B）が十分な硬化反応性を発現するためには、無機超微粒子（B）の粒子部分100重量部当たり、その表面に導入された重合性官能基を有する部分（重合性官能基が粒子表面に直接結合している場合には、該重合性官能基そのもの）が1重量部以上の割合で存在していることが好ましい。なお、無機超微粒子（B）に結合している重合性官能基の量は、元素分析法により測定できる。

また、無機超微粒子（B）の表面に存在する重合性官能基の導入部分は、数平均分子量が300～20000の範囲にあることが好ましい。

無機超微粒子（B）が、一粒子中に2個以上の電離放射線硬化性基及び／又は1個以上の熱硬化性極性基を有する場合には、架橋反応により十分な硬化性を示すので好ましい。

無機超微粒子（B）が重合性官能基を有する場合には、当該無機超微粒子の配合割合は、コーティング組成物中にフッ素含有成分（b）が実質的に配合されている限り特に限定されないが、フッ素含有成分を含むバインダー系、無機超微粒子及びその他の成分を含む固形分全量に対して、0.1～99.5重量%の広い範囲で調節することができる。ここで、コーティング組成物の固形分とは溶剤以外の全ての成分であり、液状のモノマー及びオリゴマーも固形分に含まれる。

無機超微粒子（B）が重合性官能基を有する場合には、本発明のコーティング組成物を硬化させる時に、バインダー成分だけでなく無機超微粒子も共有結合を形成するので、無機超微粒子を多量に配合しても塗膜は脆くなりにくく、成膜性



を維持することができる。

コーティング組成物中の無機超微粒子（B）は、フッ素含有成分の屈折率低下作用に全く又は僅かしか影響しない少量でも塗膜を引き締める効果が十分に得られるが、引き締め効果が不十分な場合には必要に応じて比較的多量に配合することができる。また、無機超微粒子の配合割合が大きくなると、コーティング組成物中のフッ素含有成分が希釈されてフッ素含有成分による屈折率低下作用が減弱してくるが、その代わりに、塗膜中にマイクロボイドが形成されるようになり、当該マイクロボイドの作用によって塗膜の屈折率が低下して空気の屈折率に近づいていくので、フッ素含有成分とマイクロボイドの協調によって低い屈折率が得られる。

コーティング組成物中の無機超微粒子の配合割合が固形分全量に対して50重量%以下の範囲では塗膜中にマイクロボイドは通常形成されず、主にフッ素含有成分の作用によって塗膜の屈折率を低くすることができる。コーティング組成物中の無機超微粒子の配合割合が固形分全量に対して50重量%を超えると、コーティング組成物の組成にもよるが塗膜中にマイクロボイドが形成されるようになり、フッ素含有成分及びマイクロボイド両方の作用により塗膜の屈折率を低くすることができる。コーティング組成物中の無機超微粒子の配合割合が固形分全量に対して75重量%以上になると、フッ素含有成分の作用が残ってはいるが、マイクロボイドの屈折率低下作用が相対的に強くなる。

このように、コーティング組成物中の無機超微粒子の配合割合が高くなると、フッ素含有成分による塗膜の屈折率低下作用は減弱するが、当該フッ素含有成分が塗膜の屈折率低下に貢献し、無機超微粒子がフッ素含有成分による塗膜の硬度及び強度の低下を阻止することには変わらない。

本発明に係るコーティング組成物は、必須成分として、上記フッ素含有成分（a）及び上記無機超微粒子（B）を含有するが、さらに必要に応じて、上記したようなフッ素含有成分（a）以外のバインダー成分のほかにも、塗工液に調製するための溶剤、重合開始剤、硬化剤、架橋剤、紫外線遮断剤、紫外線吸収剤、表面調整剤（レベリング剤）、或いは、その他の成分を配合しても良い。

重合開始剤は、本発明において必ずしも必要ではない。しかし、フッ素含有成

分（a）、無機超微粒子（B）、及び、任意成分である他のバインダー成分の電離放射線硬化性基が、電離放射線照射によって直接重合反応を生じにくい場合がある。このような場合には、バインダー成分及び無機超微粒子の反応形式に合わせて、適切な開始剤を用いるのが好ましい。

- 5      例えば、フッ素含有成分（a）が電離放射線硬化性基であるエチレン性不飽和結合を有する場合には、光ラジカル重合開始剤を用いる。光ラジカル重合開始剤としては、例えば、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ケタール類、アントラキノン類、チオキサントン類、アゾ化合物、過酸化物、2，3－ジアルキルジオン化合物類、ジスルフィド化合物類、チウラム化合物類、フルオロアミン化合物
- 10   物などが用いられる。より具体的には、1－ヒドロキシ－シクロヘキシル－フェニル－ケトン、2－メチル－1〔4－（メチルチオ）フェニル〕－2－モルフォリノプロパン－1－オン、ベンジルジメチルケトン、1－（4－ドデシルフェニル）－2－ヒドロキシ－2－メチルプロパン－1－オン、2－ヒドロキシ－2－メチル－1－フェニルプロパン－1－オン、1－（4－イソプロピルフェニル）
- 15   －2－ヒドロキシ－2－メチルプロパン－1－オン、ベンゾフェノン等を例示できる。これらのうちでも、1－ヒドロキシ－シクロヘキシル－フェニル－ケトン、及び、2－メチル－1〔4－（メチルチオ）フェニル〕－2－モルフォリノプロパン－1－オンは、少量でも電離放射線の照射による重合反応を開始し促進するので、本発明において好ましく用いられる。これらは、いずれか一方を単独で、
- 20   又は、両方を組み合わせて用いることができる。これらは市販品にも存在し、例えば、1－ヒドロキシ－シクロヘキシル－フェニル－ケトンはイルガキュアー 184（Irgacure 184）の商品名でチバスペシャリティーケミカルズ（株）から入手できる。

光ラジカル重合開始剤を用いる場合には、フッ素含有成分を主体とするバインダー成分の合計100重量部に対して、光ラジカル重合開始剤を通常は3～15重量部の割合で配合する。

25

硬化剤は、フッ素含有成分（b）、及び、任意成分である他のバインダー成分の熱硬化性極性基の熱硬化反応を促進するために配合される。熱硬化性極性基が水酸基である場合には、硬化剤として、通常、メチロールメラミン等の塩基性基

を有する化合物、金属アルコキシド等の加水分解により水酸基を発生する加水分解性基を有する化合物が用いられる。

塩基性基としては、アミン、ニトリル、アミド、イソシアネート基が好ましく用いられ、加水分解性基としては、アルコキシ基が好ましく用いられるが、後者の場合は、特に、下記式（４）で表されるアルミニウム化合物とその誘導体が水酸基との相性が良く、特に好ましく用いられる。



（式中、Rは、同一であっても異なってもよく、ハロゲン、炭素数１０以下、好ましくは４以下のアルキル、アルコキシ、アリルオキシ又はヒドロキシであり、これらの基は全部又は一部がキレート配位子により置き換えられていても良い。）

上記式（４）で表される化合物は、アルミニウム化合物、及び／又はそこから誘導されるオリゴマー、及び／又は錯体や無機又は有機酸のアルミニウム塩の中から選定することができる。具体的には、アルミニウム－*sec*－ブトキシド、アルミニウム－*iso*－プロポキシド、及び、そのアセチルアセトン、アセト酢酸エチル、アルカノールアミン類、グリコール類、及び、それらの誘導体との錯体等を挙げる事ができる。

また、フッ素含有成分（a）又は他のバインダー成分の熱硬化性極性基がエポキシ基である場合には、コーティング組成物中に、硬化剤として、通常、多価カルボン酸無水物、又は、多価カルボン酸を用いる。

多価カルボン酸無水物の具体例としては、無水フタル酸、無水イタコン酸、無水コハク酸、無水シトラコン酸、無水ドデセニルコハク酸、無水トリカルバリル酸、無水マレイン酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水ジメチルテトラヒドロフタル酸、無水ハイミック酸、無水ナジン酸などの脂肪族または脂環族ジカルボン酸無水物；１，２，３，４－ブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物などの脂肪族多価カルボン酸二無水物；無水ピロメリット酸、無水トリメリット酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸などの芳香族多価カルボン酸無水物；エチレングリコールビストリメリテイト、グリセリントリストリメリテイトなどのエステル基含有酸無水物を挙げる事ができ、特に

好ましくは、芳香族多価カルボン酸無水物を挙げることができる。また、市販のカルボン酸無水物からなるエポキシ樹脂硬化剤も好適に用いることができる。

また、本発明に用いられる多価カルボン酸の具体例としては、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ブタンテトラカルボン酸、マレイン酸、イタコン酸などの  
5 脂肪族多価カルボン酸；ヘキサヒドロフタル酸、1，2-シクロヘキサンジカルボン酸、1，2，4-シクロヘキサントリカルボン酸、シクロペンタンテトラカルボン酸などの脂肪族多価カルボン酸、およびフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、1，4，5，8-ナフタレンテトラカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸などの芳香族多価カルボン酸を挙げ  
10 げることができる。好ましくは芳香族多価カルボン酸を挙げることができる。

硬化剤を用いる場合には、フッ素含有成分を主体とするバインダー成分の合計100重量部に対して、硬化剤を通常は0.05～30.0重量部の割合で配合する。

架橋剤は、フッ素含有成分（a）を含むバインダー成分の分子同士、バインダー成分と無機超微粒子（B）の間、及び、無機超微粒子（B）同士の架橋反応を  
15 促進するための成分である。例えば、フッ素含有成分（a）の熱硬化性極性基が水酸基の場合には、上述したアルミニウムキレートが好ましく用いられる。

フッ素含有成分として液状のフッ素含有モノマー及び／又はオリゴマーを比較的  
20 多量に用いる場合には、当該フッ素含有モノマー及び／又はオリゴマーが塗工液に調製するための液状媒体としても機能し得るので、溶剤を用いなくてもコーティング組成物の固形成分を溶解、分散、又は希釈して塗工液の状態に調製できる場合がある。従って、本発明において溶剤は必ずしも必要ではないが、固形成分を溶解分散し、濃度を調整して、塗工適性に優れた塗工液を調製するために溶剤を使用する場合が多い。

25 本発明のコーティング組成物の固形成分を溶解分散するために用いる溶剤は特に制限されず、種々の有機溶剤、例えば、イソプロピルアルコール、メタノール、エタノール等のアルコール類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；ハロゲン化炭化水素；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；或いはこれらの

混合物を用いることができる。

本発明においては、ケトン系の有機溶剤を用いるのが好ましい。本発明に係るコーティング組成物をケトン系溶剤を用いて調製すると、基材表面に容易に薄く均一に塗布することができ、且つ、塗工後において溶剤の蒸発速度が適度で乾燥むらを起こし難いので、均一な薄さの大面積塗膜を容易に得ることができる。

反射防止膜の支持層であるハードコート層にアンチグレア層としての機能を付与するために当該ハードコート層の表面を微細凹凸に形成し、その上に、中屈折率層又は高屈折率層を介して又は介さずに本発明に係るコーティング組成物を塗布して低屈折率層を形成する場合がある。本発明に係るコーティング組成物をケトン系溶剤を用いて調製すると、このような微細凹凸の表面にも均一に塗工することができ、塗工むらを防止できる。

ケトン系溶剤としては、1種のケトンからなる単独溶剤、2種以上のケトンからなる混合溶剤、及び、1種又は2種以上のケトンと共に他の溶剤を含有しケトン溶剤としての性質を失っていないものを用いることができる。好ましくは、溶剤の70重量%以上、特に80重量%以上を1種又は2種以上のケトンで占められているケトン系溶剤が用いられる。

また、溶剤の量は、各成分を均一に溶解、分散することができ、調製後の保存時に凝集を来たさず、且つ、塗工時に希薄すぎない濃度となるように適宜調節する。この条件が満たされる範囲内で溶剤の使用量を少なくして高濃度のコーティング組成物を調製し、容量をとらない状態で保存し、使用時に必要分を取り出して塗工作業に適した濃度に希釈するのが好ましい。本発明においては、固形分と溶剤の合計量を100重量部とした時に、全固形分0.5～50重量部に対して、溶剤を50～95.5重量部、さらに好ましくは、全固形分10～30重量部に対して、溶剤を70～90重量部の割合で用いることにより、特に分散安定性に優れ、長期保存に適したコーティング組成物が得られる。

上記各成分を用いて本発明に係るコーティング組成物を調製するには、塗工液の一般的な調製法に従って分散処理すればよい。例えば、各必須成分及び各所望成分を任意の順序で混合し、得られた混合物にビーズ等の媒体を投入し、ペイントシェーカーやビーズミル等で適切に分散処理することにより、コーティング組

成物が得られる。

こうして得られたコーティング組成物は、少なくとも、

(A) 分子中に電離放射線で硬化する官能基及び熱硬化する極性基の一方又は両方を持つフッ素含有成分 (a) を含む 1 種又は 2 種以上のバインダー成分からなり、全体として電離放射線で硬化する官能基及び熱硬化する極性基の両方を含有するバインダー系、及び、

(B) 塗工液に調製するための液状媒体中にコロイド状の形態で分散させることが可能で且つサブミクロンオーダーの無機超微粒子を含有してなるものである。

このコーティング組成物は、保存用の高濃度の時には、無機超微粒子がコロイド状に分散していなくても良いが、溶剤又は液状のフッ素含有モノマー及び／又はオリゴマーの量を増量して塗工可能な最終濃度に調整した時には、塗工液中でコロイド状の形態で均一に分散する。

本発明に係るコーティング組成物を塗工可能な最終濃度に調整することにより、フッ素含有成分 (a) を含むバインダー系 (A) を含有すると共に、無機超微粒子 (B) がコロイド状に分散してなる液状のコーティング組成物が得られる。

この液状のコーティング組成物は、液状媒体として溶剤を用いる場合には、当該溶剤中に、フッ素含有成分 (a) を含むバインダー系 (A) が溶解又は分散している共に、サブミクロンオーダーの無機超微粒子 (B) がコロイド状に分散してなる形態をとる。

また、バインダー成分として液状のフッ素含有モノマー及び／又はオリゴマーを用い、溶剤を用いない場合には、当該バインダー成分であるフッ素含有モノマー及び／又はオリゴマーからなる液状媒体中に、サブミクロンオーダーの無機超微粒子 (B) がコロイド状に分散してなる形態をとる。

被塗工体の表面に対してコーティング組成物に十分な密着性を付与するためには、極性基を有するフッ素含有成分 (a) 及びそれ以外の極性基を有するバインダー成分の量を調節し、コーティング組成物中に存在する熱硬化性極性基の量を、電離放射線硬化性基と熱硬化性極性基の総量を 100 モル%とした時に 5 ～ 80 モル%とするのが好ましい。コーティング組成物中に存在する熱硬化性極性基の量が多いほど密着性は向上するが、その量が多くなり過ぎると、コーティン

グ組成物中に含有される電離放射線硬化性基の量が相対的に少なくなるため、塗膜の硬度、強度の向上が期待できなくなる、或いは、電離放射線硬化による高速硬化が不可能となり生産性が落ちるといった不都合が生じる。また、熱硬化性極性基の量が多過ぎる場合には、コーティング組成物の塗工液中でバインダー成分と無機超微粒子との水素結合が多く形成される結果、ゲル化を起こすおそれがある。

このコーティング組成物は、例えば、スピンコート法、ディップ法、スプレー法、スライドコート法、バーコート法、ロールコーター法、メニスカスコーター法、フレキソ印刷法、スクリーン印刷法、ビードコーター法等の各種方法で基材等の支持体上に塗布することができる。

本発明のコーティング組成物を塗布する支持体は特に制限されない。好ましい基材としては、例えば、ガラス板；トリアセテートセルロース（TAC）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ジアセチルセルロース、アセテートブチレートセルロース、ポリエーテルサルホン、アクリル系樹脂；ポリウレタン系樹脂；ポリエステル；ポリカーボネート；ポリスルホン；ポリエーテル；トリメチルペンテン；ポリエーテルケトン；（メタ）アクリロニトリル等の各種樹脂で形成したフィルム等を例示することができる。基材の厚さは、通常  $25\ \mu\text{m} \sim 1000\ \mu\text{m}$  程度であり、好ましくは  $50\ \mu\text{m} \sim 190\ \mu\text{m}$  である。

コーティング組成物の塗工液を基材等の被塗工体の表面に直接、或いは、ハードコート層や光透過性の防眩層等の他の層を介して塗布し、乾燥させることによって、熱硬化性を有する極性基の作用により被塗工体表面に対する密着性に優れた塗膜が得られる。

また、この塗布の際に、本発明に係るコーティング組成物は、塗工適性に優れ、被塗工体の表面に、容易に薄く広く且つ均一に塗布することができるので、均一な大面積薄膜を形成できる。特に、ケトン系溶剤を用いると蒸発速度が適度で、塗膜の乾燥むらが生じ難いので、均一な大面積薄膜を特に形成しやすい。

得られた塗膜を、オーブン等の加熱手段を必要に応じて使用して乾燥し、電離放射線を照射すると、電離放射線硬化性基の作用により硬化し、屈折率が非常に低く、実用に耐え得る硬度及び強度を有し、且つ、透明性にも優れた塗膜が得ら

れる。無機超微粒子（B）が電離放射線硬化性基を有する場合には、塗膜に電離放射線を照射する時にフッ素含有成分（A）と無機超微粒子（B）が共有結合を形成し、塗膜がさらに強固になる。

本発明において、コーティング組成物の塗膜を熱硬化させることは必須ではないが、塗膜を所定温度以上に加熱することにより熱硬化性極性基も直接、或いは、硬化剤等を介して架橋結合を形成するので、塗膜を熱硬化させることによって、硬度及び強度をさらに向上させることができる。無機超微粒子（B）が、フッ素含有成分と同様に熱硬化性極性基を有する場合には、熱硬化反応時にフッ素含有成分（A）と無機超微粒子（B）が共有結合するので、塗膜がさらに強固になる。

なお、コーティング組成物中のフッ素含有成分（A）又は無機超微粒子（B）の少なくとも一方、好ましくは両方が、電離放射線硬化性基又は熱硬化性極性基を2つ以上有する場合には、塗膜を硬化させることによって、フッ素含有ポリマー同士、無機超微粒子同士、及びフッ素含有ポリマーと無機超微粒子相互の間に架橋構造を有する塗膜が形成される。

このようにして得られた塗膜は、サブミクロンオーダーの無機超微粒子がフッ素を含有する硬化バインダー中に均一に混合されてなるものであるが、好ましくは、フッ素含有成分や同時に加えるフッ素非含有成分と無機超微粒子とが共有結合した構造を有しており、さらに必要に応じてその他の成分を含有している。

この塗膜は、硬化したバインダーが無機超微粒子（B）の凝集力と硬さによって引き締められることによって、十分な膜硬度と膜強度が付与されているので、バインダーのフッ素含有率が高い場合でも、実用上耐え得る硬度と強度を有している。硬化しているバインダーと無機超微粒子とが共有結合することによって、膜硬度と膜強度はさらに向上する。塗膜のバインダーが架橋構造を形成し、好ましくは塗膜のバインダーと共に無機超微粒子も架橋構造を形成している場合には、膜硬度、膜強度、耐久性などの諸物性が特に優れているので好ましい。さらに、金属酸化物微粒子のサイズはサブミクロンオーダーなので、塗膜の透明性にも優れている。

本発明によって得られる塗膜は、フッ素を多量に含有していて屈折率が非常に低く、実用に耐え得る硬度及び強度を有し、且つ、透明性にも優れており、さま



ざまな用途の光学薄膜として利用することができ、特に反射防止膜の低屈折率層として好適に利用することができる。

本発明によれば、塗膜の屈折率が1.45以下でありながら、又は、塗膜に含まれるフッ素原子の数が、当該塗膜に含まれる炭素原子の数と同量以上でありながら、十分な硬度及び強度を有する塗膜が得られる。なお、塗膜中のフッ素及び炭素夫々の原子数は、元素分析法で測定することができる。

本発明によれば、基材上に直接又は他の層を介して膜厚が0.05～0.3  $\mu$ mの塗膜を形成した時に、屈折率を1.45以下に調節し、且つ、J I S - K 7 3 6 1 - 1 に規定されるヘイズ値が前記基材だけのヘイズ値と変わらないか又は前記基材だけのヘイズ値との差が0.1%以内になるように抑制することができる。

また、本発明によれば、基材上に直接又は他の層を介して膜厚が0.05～0.3  $\mu$ mの塗膜を形成した時に、屈折率を1.45以下に調節し、且つ、スチールウールの#0000番を用いて膜表面を20回擦ることによりヘイズの変化が認められる荷重値を1Kg以上とすることができ、非常に低い屈折率、高い透明性、及び、実用上耐え得る硬度及び強度を兼ね備えた塗膜が得られる。

また、本発明によれば、基材上に直接又は他の層を介して膜厚が0.05～0.3  $\mu$ mの塗膜を形成した時に、屈折率が1.45以下で、且つ、スチールウールの#0000番を用いて200g荷重で膜表面を20回擦る前後のヘイズの変化を5%以下とすることができ、非常に低い屈折率、高い透明性、及び、実用上耐え得る硬度及び強度を兼ね備えた塗膜が得られる。

次に、本発明に係る塗膜を適用した反射防止膜の具体例について説明する。本発明に係る塗膜は、光透過性を有し、且つ、二層以上積層する場合には互いに屈折率の異なる層（光透過層）を一層以上積層してなる単層型又は多層型反射防止膜のうちの一層を形成するのに用いることができ、特に低屈折率層として好適であり、反射防止膜の最外層を形成するのに用いられる。なお、本発明においては、多層型反射防止膜の中で最も屈折率の高い層を高屈折率層と称し、最も屈折率の低い層を低屈折率層と称し、それ以外の中間的な屈折率を有する層を中屈折率層と称する。

反射防止膜で被覆する面、例えば画像表示装置の表示面に、本発明に係る塗膜をただ一層設けただけでも、被覆面自体の屈折率と本発明に係る塗膜の屈折率のバランスが丁度良い場合には反射防止効果が得られる。従って、本発明に係る塗膜は、単層の反射防止膜としても有効に機能する場合がある。

- 5      本発明に係る塗膜は、特に、液晶表示装置（LCD）や陰極管表示装置（CRT）、プラズマディスプレイパネル（PDP）、エレクトロルミネッセンスディスプレイ（ELD）等の画像表示装置の表示面を被覆する多層型反射防止膜の少なくとも一層、特に低屈折率層を形成するのに好適に用いられる。

図1は、本発明に係る塗膜を光透過層として含んだ多層型反射防止膜により表示面を被覆した液晶表示装置の一例（101）の断面を模式的に示したものである。液晶表示装置101は、表示面側のガラス基板1の一面にRGBの画素部2（2R、2G、2B）とブラックマトリクス層3を形成してなるカラーフィルター4を準備し、当該カラーフィルターの画素部2上に透明電極層5を設け、バックライト側のガラス基板6の一面に透明電極層7を設け、バックライト側のガラス基板とカラーフィルターとを、透明電極層5、7同士が向き合うようにして所定のギャップを空けて対向させ、周囲をシール材8で接着し、ギャップに液晶Lを封入し、背面側のガラス基板6の外面に配向膜9を形成し、表示面側のガラス基板1の外面に偏光フィルム10を貼り付け、後方にバックライトユニット11を配置したものである。

20      図2は、表示面側のガラス基板1の外面に貼り付けた偏光フィルム10の断面を模式的に示したものである。表示面側の偏光フィルム10は、ポリビニルアルコール（PVA）等からなる偏光素子12の両面をトリアセチルセルロース（TAC）等からなる保護フィルム13、14で被覆し、その裏面側に接着剤層15を設け、その鑑賞側にハードコート層16と多層型反射防止膜17を順次形成したものであり、接着剤層15を介して表示面側のガラス基板1に貼着されている。

25      ここで、液晶表示装置等のように内部から射出する光を拡散させて眩しさを低減させるために、ハードコート層16は、当該ハードコート層の表面を凹凸形状に形成したり或いは当該ハードコート層に無機や有機のフィラーを分散させて表面に凹凸形状を付与した防眩層（アンチグレア層）としてもよい。また、ハー

ドコート層 16 は有機や無機のフィラーを分散させることにより内部拡散性を持つ層としても良い。ハードコート層は二層以上の多層で構成しても良く、前記ハードコート層を適宜組み合わせる用いることができる。

5 多層型反射防止膜 17 の部分は、バックライト側から鑑賞側に向かって中屈折率層 18、高屈折率層 19、低屈折率層 20 が順次積層された 3 層構造を有している。多層型反射防止膜 17 は、高屈折率層 19 又は中屈折率層 18 と低屈折率層 20 が順次積層された 2 層構造であってもよい。なお、ハードコート層 16 の表面が凹凸形状に形成される場合には、その上に形成される多層型反射防止膜 17 も図示のように凹凸形状となる。また、高屈折率層 19 や中屈折率層 18 がハードコート性を有し、ハードコート層を兼ねる場合もある。

15 低屈折率層 20 は、高屈折率層 19 の上に本発明に係るコーティング組成物を塗布し、乾燥し、光硬化させて形成した塗膜であり、屈折率を 1.46 以下、好ましくは 1.41 以下とすることができ、1.20 程度まで下げることが可能である。また、中屈折率層 18 及び高屈折率層 19 は、化学蒸着法 (CVD) や物理蒸着法 (PVD) などの蒸着法により形成した酸化チタンや酸化ジルコニウムのような屈折率の高い無機酸化物の蒸着膜としたり、或いは、酸化チタンのような屈折率の高い無機酸化物微粒子を分散させた塗膜とすることができ、中屈折率層 18 には屈折率 1.46 ~ 1.80 の範囲の光透過層、高屈折率層 19 には屈折率 1.65 以上の光透過層が使用される。

20 さらに、帯電防止性或いは静電性を付与する必要がある場合には、導電性層を基材フィルム上に設けてもよく、また、ハードコート層中に導電性粒子を含有させてもよく、更にまた、中屈折率層や高屈折率層に分散させる屈折率の高い無機酸化物微粒子自体に導電性を有するものを用いることによっても同様の特性を得ることができる。更に、導電性を有する上記いずれかの層を 2 種以上組み合わせてもよい。

25 この反射防止膜の作用により、外部光源から照射された光の反射率が低減するので、景色や蛍光灯の映り込みが少なくなり、表示の視認性が向上する。また、外光がディスプレイ表面に映り込んだり、眩しく光ったりする状態であるのを、ハードコート層 16 の凹凸による光散乱効果によって外光の反射光が軽減し、表

示の視認性がさらに向上する。

液晶表示装置 101 の場合には、偏光素子 12 と保護フィルム 13、14 からなる積層体に屈折率を 1.46 ~ 1.80 の範囲で調節した中屈折率層 18 と屈折率を 1.65 以上に調節した高屈折率層 19 を形成し、さらに本発明に係るコーティング組成物を塗布して低屈折率層 20 を設けることができる。そして、反射防止膜 17 を含む偏光フィルム 10 を接着剤層 15 を介して鑑賞側のガラス基板 1 上に貼着することができる。

これに対し、CRT の表示面には配向板を貼着しないので、反射防止膜を直接設ける必要がある。しかしながら、CRT の表示面に本発明に係るコーティング組成物を塗布するのは煩雑な作業である。このような場合には、本発明に係る塗膜を含んでいる反射防止フィルムを作製し、それを表示面に貼着すれば反射防止膜が形成されるので、表示面に本発明に係るコーティング組成物を塗布しなくて済む。

光透過性を有する基材フィルムの一面又は両面に直接或いは他の層を介して、光透過性を有し、且つ、屈折率が調節された光透過層を一層以上積層し、二層以上積層する場合には互いに屈折率が異なる 2 種類以上の光透過層を積層した組み合わせとし、当該光透過層のうちの少なくとも一つを本発明に係る塗膜で形成することにより、反射防止フィルムが得られる。基材フィルム及び光透過層は、反射防止フィルムの材料として使用できる程度の光透過性を有する必要があり、できるだけ透明に近いものが好ましい。

図 3 は、本発明に係る塗膜を含んだ反射防止フィルムの一例 (102) の断面を模式的に示したものである。反射防止フィルム 102 は、光透過性を有する基材フィルム 21 の一面側に、高屈折率層 22 を形成し、さらに当該高屈折率層の上に本発明に係るコーティング組成物を塗布して低屈折率層 23 を設けたものである。この例では、互いに屈折率の異なる光透過層は高屈折率層と低屈折率層の二層だけだが、光透過層を三層以上設けてもよい。その場合には、低屈折率層だけでなく中屈折率層も、本発明に係るコーティング組成物を塗布して形成することができる。

## 実施例

## (実施例A)

## (実施例A 1 : コーティング組成物の調製)

- 5 熱硬化性極性基を持つフッ素含有ポリマーと、電離放射線硬化性基及び熱硬化性極性基を併せ持つフッ素非含有多官能アクリレートとを組み合わせたコーティング組成物を調製した。

水酸基含有熱硬化型フッ素含有ポリマーである商品名オプスターJN7217 (ジェイエスアール (株) 製 ; 固形分3重量% ; 屈折率1.40 ; JS-1溶液) 10.0重量部に、ペンタエリスリトールトリアクリレート (日本化薬 (株) 製) 0.1重量部を溶解した後、コロイダルシリカ (商品名MIBK-ST ; 日産化学 (株) 製 ; 固形分30重量% ; 一次粒子径10nm ; メチルイソブチルケトン溶液) 0.67重量部を加えて混合し、さらに、光重合開始剤として商品名イルガキュア184 (チバスペシャリティーケミカルズ (株) 製) 0.02重量部、及び、熱重合用硬化剤として商品名ALCH-TR (川研ファインケミカルズ (株) 製) 0.02重量部を溶解して、コーティング組成物を得た。バインダー成分とコロイダルシリカの重量比は2 : 1だった。

## (実施例A 2 : コーティング組成物の調製)

- 20 電離放射線硬化性基を持つフッ素含有ポリマーと、電離放射線硬化性基及び熱硬化性極性基を併せ持つフッ素非含有多官能アクリレートとを組み合わせたコーティング組成物を調製した。

電離放射線硬化型フッ素含有成分である商品名オプスターJM5010 (ジェイエスアール (株) 製 ; 固形分10重量% ; 屈折率1.41 ; メチルエチルケトン溶液) 10.0重量部に、ペンタエリスリトールトリアクリレート (日本化薬 (株) 製) 0.2重量部を溶解した後、コロイダルシリカ (商品名MIBK-ST ; 日産化学 (株) 製 ; 固形分30重量% ; 一次粒子径10nm ; メチルイソブチルケトン溶液) 2重量部を加えて混合し、さらに、光重合開始剤として商品名イルガキュア184 (チバスペシャリティーケミカルズ (株) 製) 0.06重量部を溶解して、コーティング組成物を得た。バインダー成分とコロイダルシリカ

の重量比は 2 : 1 だった。

(実施例 A 3 : コーティング組成物の調製)

電離放射線硬化性基及び熱硬化性極性基を併せ持つフッ素含有ポリマーと、電離放射線硬化性基及び熱硬化性極性基を併せ持つフッ素非含有多官能アクリレ

5   ートとを組み合わせたコーティング組成物を調製した。

(A 3 - 1) フッ素ポリマーの合成

CH<sub>2</sub>=CFCOOCH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>OH の 10 重量%トリクロロトリフル  
オロエタン溶液 50 重量部を冷却管を取り付けたガラス容器に入れ、開始剤のア  
ゾビスイソブチロニトリル   0.2 重量部を溶解して、窒素雰囲気下で 80℃で  
10   24 時間攪拌して重合反応を行った。24 時間後、低沸点物を減圧留去して、無  
色透明のポリマー 4.5 g を得た。

得られたポリマーをテトラヒドロフランに溶解して得られた溶液（固形分：1  
0 重量%）30 重量部に、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート   0.  
8 重量部を添加し、室温で 3 時間反応させることで、ポリマーの水酸基の一部に  
15   メタクリロイル基を導入した。

3 時間後、反応溶液をヘキサンで洗浄することで未反応物を除去し、電離放射  
線硬化性基及び熱硬化性極性基を併せ持つフッ素含有ポリマーを得た。このポリ  
マーの GCP 法によるポリスチレン換算の数平均分子量は約 30,000 であっ  
た。

20   (A 3 - 2) コーティング組成物の調製

得られた上記フッ素含有ポリマーの 10 重量%メチルイソブチルケトン溶液  
10 重量部に、ペンタエリスリトールトリアクリレート（日本化薬（株）製）0.  
2 重量部を溶解した後、コロイダルシリカ（商品名 M I B K - S T ; 日産化学（株）  
製；固形分 30 重量%；一次粒子径 10 nm；メチルイソブチルケトン溶液）2  
25   重量部を加えて混合し、さらに、光重合開始剤として商品名イルガキュア 184  
（チバスペシャリティーケミカルズ（株）製）0.06 重量部を溶解して、コー  
ティング組成物を得た。バインダー成分とコロイダルシリカの重量比は 2 : 1 だ  
った。

(比較例 A 1 : コーティング組成物の調製)

コロイダルシリカを添加しなかったことを除き、実施例 A 1 と同様の組成及び手順でコーティング組成物を得た。

(比較例 A 2 : コーティング組成物の調製)

5   コロイダルシリカを添加しなかったことを除き、実施例 A 2 と同様の組成及び手順でコーティング組成物を得た。

(比較例 A 3 : コーティング組成物の調製)

10   実施例 A 1 において、コロイダルシリカの代わりに、非コロイド状のシリカ超微粒子 (商品名アエロジル R 9 7 1、日本アエロジル (株) 製) 0. 2 重量部の分散体を用いたことを除き、実施例 A 1 と同様にしてコーティング組成物を得た。  
得られたコーティング組成物を用いて塗膜を形成したが、顔料の凝集により透明な塗膜が得られなかったため、後述する屈折率、反射率、その他の測定はできなかった。

(実施例 A 4 : 単層型反射防止膜の作製)

(A 4 - 1) 透明ハードコート層の形成

15   トリアセチルセルロース基材上に、以下の組成からなるハードコート用塗工液 (A 4 - 1) をバーコーターで塗布し、溶剤を乾燥後、UV 照射装置 (フュージョン UV システムズジャパン (株) 製) の H バルブを光源に用いて 3 0 0 m J の照射量で硬化させて、膜厚 4  $\mu$  m の透明ハードコート層を形成し、ハードコート基材 A 4 - 1 を得た。

20   <ハードコート用塗工液 (A 4 - 1) >

- ・ペンタエリスリトールテトラアクリレート : 2 0. 0 重量部
- ・光重合開始剤 (商品名イルガキュア 1 8 4 ; チバスペシャリティーケミカルズ (株) 製) : 1. 0 重量部
- ・メチルイソブチルケトン : 8 0 重量部

25   (A 4 - 2) 防眩性付与ハードコート層の形成

トリアセチルセルロース基材上に、以下の組成からなるハードコート用塗工液 (A 4 - 2) をバーコーターで塗布し、溶剤を乾燥後、UV 照射装置 (フュージョン UV システムズジャパン (株) 製) の H バルブを光源に用いて 3 0 0 m J の照射量で硬化させて、膜厚 4  $\mu$  m の透明ハードコート層を形成し、防眩性付与ハ

ードコート基材 A 4 - 2 を得た。

<ハードコート用塗工液 (A 4 - 2) >

・ペンタエリスリトールテトラアクリレート : 30.0 重量部

・セルロースアセテートプロピオネート : 0.4 重量部

5    ・ポリスチレンビーズペースト (商品名 SX-130、綜研化学 (株) 製) : 10.0 重量部

・光重合開始剤 (商品名イルガキュア 184 ; チバスペシヤリティーケミカルズ (株) 製) : 1.0 重量部

・メチルイソブチルケトン : 72.0 重量部

10    (A 4 - 3) 低屈折率層の形成

実施例 A 1、A 2、A 3 及び比較例 A 1、A 2、A 3 のコーティング組成物を、前記工程で作製したハードコート基材 A 4 - 1 及び A 4 - 2 のハードコート層上にバーコーターで塗布し、溶剤を乾燥後、UV 照射装置 (フュージョン UV システムズジャパン (株) 製) の H バルブを光源に用いて 300 mJ の照射量で硬化させた後、80℃で1時間加熱して低屈折率層を形成し、反射防止膜の形成された反射防止フィルム A 4 - 3 a、A 4 - 3 b を得た。当該低屈折率層の膜厚は、分光光度計 (島津製作所 (株) 製) で反射率を測定した時に 550 nm 付近に最低反射率が来るように設定した。

(実施例 A 5 : 単層型反射防止膜の作製)

20    上記実施例 A 4 と同様の手法で、実施例 A 1 乃至 A 3 のコーティング組成物を、前記ハードコート基材 A 4 - 1 及び A 4 - 2 のハードコート層上に塗布し、乾燥後、UV 照射を行って硬化させた。その後、加熱硬化を施さなかった以外は、実施例 A 4 と同様の手法で低屈折率層を形成し、反射防止膜の形成された反射防止フィルム A 5 - 3 a、A 5 - 3 b を得た。

25    (評価方法)

以下に示す各評価を行った。評価結果を第 1 表及び第 2 表に示す。

(1) 塗膜の屈折率

実施例 A 1、A 2、A 3 及び比較例 A 1、A 2、A 3 のコーティング組成物をシリコンウエハー上にスピンコーターで塗布し、溶剤を乾燥後、UV 照射装置 (フ



ュージョンUVシステムズジャパン（株）製のHバルブを光源に用いて500 mJの照射量で硬化させた後、80℃で1時間加熱して、膜厚0.1 μmの塗膜を得た。この塗膜の屈折率を、分光エリプソメーター（UVISEL；ジョバンイーボン社製）を用い、ヘリウムイオンレーザー光の波長633 nmで測定した。

5 (2) 塗膜中のフッ素原子数と炭素原子数の比（F/C比）

イギリス VG Scientific社製のX線光電子分光装置ESCALAB 220i-XLを用いる元素分析法により、以下の測定条件で上記（1）で得られた塗膜中のフッ素原子（F）と炭素原子（C）の比率を測定した。

<装置の設定>

- 10 ・ X線源：Al Kα（モノクロ比）  
・ X線出力：200 W（10 kV、20 mA）  
・ 使用レンズ：Large Area XL  
・ 帯電中和：電子中和銃、+4 V、中和補助マスク使用（Al導電性テープ）  
・ 光電子脱出角度：90°（試料法線）  
15 ・ 測定室内真空度：約 $3.0 \times 10^{-7}$  Pa  
・ 試料表面クリーニング：Ar<sup>+</sup> イオンエッチング

<測定条件>

ナロースキャンスペクトル法を用いた。

a) C 1s 軌道

- 20 ・ 測定エネルギー範囲：275～295 eV（総合エネルギーの範囲）  
・ 測定点数：201点  
・ ステップサイズ：0.10 eV  
・ スキャン回数：7回  
・ パスエネルギー：20 eV

25 b) F 1s 軌道

- ・ 測定エネルギー範囲：675～695 eV（総合エネルギーの範囲）  
・ 測定点数：201点  
・ ステップサイズ：0.10 eV  
・ スキャン回数：5回

・パスイネルギー：20 eV

< F / C 比の決定 >

測定範囲内に含まれる F と C の強度比により F / C 比を決定した。

(3) 反射率

- 5 反射防止フィルム A 4 - 3 a 及び A 4 - 3 b の反射率を、分光光度計（島津製作所（株）製）で測定した。

(4) ヘイズ

反射防止フィルム A 4 - 3 a 及び A 4 - 3 b のヘイズを、濁度計（NDH 2000；日本電色工業（株）製）で測定した。

- 10 (5) 膜硬度

反射防止フィルム A 4 - 3 a 及び A 4 - 3 b、更に反射防止フィルム A 5 - 3 a 及び A 5 - 3 b の表面を、スチールウールの # 0000 番を用いて 200 ~ 1 kg 荷重で 20 回擦り、ヘイズが変化した時の荷重値を検出した。

15

第 1 表

使用 組成物	屈折率	F/C比	反射防止フィルム A 4 - 3 a			反射防止フィルム A 4 - 3 b		
			反射率	ヘイズ	膜硬度	反射率	ヘイズ	膜硬度
実施例 A 1	1.43	1.5	1.5	1.3	1 kg 20往復	1.2	19.0	1 kg 20往復
実施例 A 2	1.43	1.3	1.5	1.4	1 kg 20往復	1.2	19.0	1 kg 20往復
実施例 A 3	1.45	1.2	1.7	1.4	1 kg 20往復	1.2	19.0	1 kg 20往復
比較例 A 1	1.41	1.5	1.3	1.3	300 g	1.0	18.3	300 g
比較例 A 2	1.42	1.3	1.4	1.3	300 g	1.1	19.0	300 g
比較例 A 3	—	—	—	—	—	—	—	—

第 2 表

使用組成物	反射防止フィルム A 5 - 3 a	反射防止フィルム A 5 - 3 b
	膜硬度	膜硬度
実施例 A 1	8 0 0 g	8 0 0 g
実施例 A 2	8 0 0 g	8 0 0 g
実施例 A 3	5 0 0 g	5 0 0 g

## 5 (実施例 B)

## (実施例 B 1 : コーティング組成物の調製)

電離放射線硬化性基を持つフッ素含有ポリマーと、電離放射線硬化性基及び熱硬化性極性基を併せ持つフッ素非含有多官能アクリレートと、重合性基を有するコロイダルシリカを組み合わせたコーティング組成物を調製した。

## 10 電離放射線硬化型フッ素含有ポリマーである商品名オプスター J M 5 0 1 0

(ジェイエスアール (株) 製 ; 固形分 1 0 重量% ; 屈折率 1 . 4 1 ; メチルイソブチルケトン溶液) 1 0 . 0 重量部に、ペンタエリスリトールトリアクリレート (日本化薬 (株) 製) 0 . 2 重量部を溶解した後、重合性基を有するコロイダルシリカ (商品名 Highlink OG108 ; クラリアントジャパン (株) 製 ; シリカ : モ

## 15 ノマー成分 = 3 0 : 7 0 (重量比) ; モノマー種 : トリプロピレングリコールジアクリレート) 6 . 0 重量部を加えて混合し、さらに、光重合開始剤として商品名イルガキュア 1 8 4 (チバスペシャリティーケミカルズ (株) 製) 0 . 0 2 重量部、及び、熱重合用硬化剤として商品名 A L C H - T R (川研ファインケミカルズ (株) 製) 0 . 0 2 重量部を溶解して、コーティング組成物を得た。

20 重合性基を有するコロイダルシリカである商品名 Highlink OG108 は、モノマー中にコロイダルシリカが分散されており、そのモノマーの一部がコロイダルシリカにグラフトしている製品である。グラフトしているモノマー量は、コロイダルシリカの 1 0 重量% 以上である。また、バインダー成分とシリカの比は、フッ素含有成分と Highlink OG108 の合計量と、Highlink OG108 のシリカ量の比であ  
25 らわされ、3 : 1 (バインダー成分 : シリカ) であった。

## (実施例 B 2)

## (B 2-1) 反応性超微粒子の調製

コロイダルシリカ (商品名 M I B K-S T ; 日産化学 (株) 製 ; 固形分 30 重量% ; 一次粒子径 10 nm ; メチルイソブチルケトン溶液) 10 重量部に、 $\gamma$ -  
5 アクリロキシプロピルトリメトキシシラン (K B M 5 1 0 3 ; 信越化学工業 (株) 製) 0.1 重量部、酢酸 0.01 重量部を添加し、80℃で12時間、加熱攪拌することで、上記シランカップリング剤の一部をコロイダルシリカ上に共有結合させた。

## (B 2-2) コーティング組成物の調製

10 得られた反応性コロイダルシリカ (熱重量分析法により 300℃まで昇温させて残った固形分は 34 重量%) 1.18 重量部を、実施例 1 で用いたのと同様のフッ素含有成分 (商品名 オプスター J M 5 0 1 0) 10.0 重量部とペンタエリスリトールトリアクリレート (日本化薬 (株) 製) 0.2 重量部を溶解した溶液中に分散し、コーティング組成物を得た。バインダー成分とシリカの重量比は、  
15 3 : 1 だった。

## (比較例 B 1)

実施例 B 1 のフッ素系バインダー成分にコロイダルシリカを加えずに、そのままコーティング液として用いた。

## (比較例 B 2)

20 (比 B 2-1) 非コロイド状反応性超微粒子の調製

非コロイド状のシリカ超微粒子 (商品名 アエロジル R 9 7 1、日本アエロジル (株) 製) 10 重量部に、 $\gamma$ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン (K B M 5 1 0 3 ; 信越化学工業 (株) 製) 0.1 重量部、酢酸 0.01 重量部を添加し、80℃で12時間、加熱攪拌することで、上記シランカップリング剤の一部  
25 を非コロイド状シリカ超微粒子の上に共有結合させた。

## (比 B 2-2) コーティング組成物の調製

上記比 B 2-1 で得られた非コロイド状反応性シリカ超微粒子の粉体 3 重量部をメチルイソブチルケトン 70 重量部に分散させた。実施例 B 1 で用いたフッ素含有成分 (商品名 オプスター J M 5 0 1 0 ; ジェイエスアール (株) 製) 10.

0重量部に、ペンタエリスリトールトリアクリレート（日本化薬（株）製）0.2重量部を溶解した後、上記非コロイド状反応性シリカ超微粒子の分散液0.4重量部を加えて、コーティング組成物を得た。しかし、顔料の凝集により透明な塗膜が得られなかったため、後述する屈折率、反射率、その他の測定はできなかった。

### （実施例B3）

#### （B3-1）反応性超微粒子の調製

実施例B2で用いたのと同じコロイダルシリカ（商品名MIBK-ST）10重量部に、ペンタエリスリトールトリアクリレート 0.1重量部を添加し、120℃で1時間、加熱還流することで、上記モノマーの一部をコロイダルシリカ上に固定させた。

#### （B3-2）コーティング組成物の調製

実施例B1で用いたのと同様のフッ素含有成分（商品名オプスターJM5010）10.0重量部にペンタエリスリトールトリアクリレート 0.2重量部を溶解した後、上記の反応性コロイダルシリカ 1.29重量部を添加し、コーティング組成物を得た。バインダー成分とシリカの重量比は、3：1だった。

### （実施例B4：単層型反射防止膜の作製）

#### （B4-1）透明ハードコート層の形成

トリアセチルセルロース基材上に、以下の組成からなるハードコート用塗工液（B4-1）をバーコーターで塗布し、溶剤を乾燥後、UV照射装置（フュージョンUVシステムズジャパン（株）製のHバルブを光源に用いて300mJの照射量で硬化させて、膜厚4μmの透明ハードコート層を形成し、ハードコート基材B4-1を得た。

#### <ハードコート用塗工液（B4-1）>

- ・ペンタエリスリトールテトラアクリレート：20.0重量部
- ・光重合開始剤（商品名イルガキュア184；チバスペシャリティーケミカルズ（株）製）：1.0重量部
- ・メチルイソブチルケトン：80重量部

#### （B4-2）防眩性付与ハードコート層の形成

トリアセチルセルロース基材上に、以下の組成からなるハードコート用塗工液（B 4 - 2）をバーコーターで塗布し、溶剤を乾燥後、UV照射装置（フュージョンUVシステムズジャパン（株）製のHバルブを光源に用いて300 mJの照射量で硬化させて、膜厚4  $\mu$ mの透明ハードコート層を形成し、防眩性付与ハードコート基材B 4 - 2を得た。

<ハードコート用塗工液（B 4 - 2）>

- ・ペンタエリスリトールテトラアクリレート：30.0重量部
- ・セルロースアセテートプロピオネート：0.4重量部
- ・ポリスチレンビーズペースト（商品名SX-130、綜研化学（株）製）：10.0重量部
- ・光重合開始剤（商品名イルガキュア184；チバスペシャリティーケミカルズ（株）製）：1.0重量部
- ・メチルイソブチルケトン：72.0重量部

（B 4 - 3）低屈折率層の形成

- 15 実施例B 1乃至B 3、実施例A 2、比較例B 1及びB 2のコーティング組成物を、前記工程で作製したハードコート基材B 4 - 1及びB 4 - 2のハードコート層上にバーコーターで塗布し、溶剤を乾燥後、UV照射装置（フュージョンUVシステムズジャパン（株）製のHバルブを光源に用いて300 mJの照射量で硬化させた後、80℃で1時間加熱して低屈折率層を形成し、反射防止膜の形成
- 20 された反射防止フィルムB 4 - 3 a、B 4 - 3 bを得た。当該低屈折率層の膜厚は、分光光度計（島津製作所（株）製）で反射率を測定した時に550 nm付近に最低反射率が来るように設定した。

（実施例B 5：単層型反射防止膜の作製）

- 25 上記実施例B 4と同様の手法で、実施例B 1乃至B 3のコーティング組成物を、前記ハードコート基材B 4 - 1及びB 4 - 2のハードコート層上に塗布し、乾燥後、UV照射を行って硬化させた。その後、加熱硬化を施さなかった以外は、実施例A 4と同様の手法で低屈折率層を形成し、反射防止膜の形成された反射防止フィルムB 5 - 3 a、B 5 - 3 bを得た。

（評価方法）

以下に示す各評価を行った。評価結果を第3表及び第4表に示す。なお、実施例B1乃至B3で用いられる反応性超微粒子による効果を非反応性超微粒子と比較するために、実施例A2のコーティング組成物（非反応性コロイダルシリカを含有している）についても評価を行なった。

5       (1) 塗膜の屈折率

実施例B1乃至B3、実施例A2、比較例B1及びB2のコーティング組成物を、シリコンウエハー上にスピncerコーターで塗布し、溶剤を乾燥後、UV照射装置（フュージョンUVシステムズジャパン（株）製）のHバルブを光源に用いて500mJの照射量で硬化させた後、80℃で1時間加熱して、膜厚0.1μm  
10   の塗膜を得た。この塗膜の屈折率を、分光エリプソメーター（UVISEL；ジョバンイーボン社製）を用い、ヘリウムイオンレーザー光の波長633nmで測定した。

          (2) 反射率

反射防止フィルムB4-3a及びB4-3bの反射率を、分光光度計（島津製作所（株）製）で測定した。  
15

          (3) ヘイズ

反射防止フィルムB4-3a及びB4-3bのヘイズを、濁度計（NDH2000；日本電色工業（株）製）で測定した。

          (4) 膜硬度

20   反射防止フィルムB4-3a及びB4-3b、更に反射防止フィルムB5-3a及びB5-3bの表面を、スチールウールの#0000番を用いて50～1kg荷重で20回擦り、ヘイズの変化が5%を超える時の荷重値を検出した。

第 3 表

使用組成物	屈折率	反射防止フィルム B 4 - 3 a			反射防止フィルム B 4 - 3 b		
		反射率	ヘイズ	膜硬度	反射率	ヘイズ	膜硬度
実施例 B 1	1.43	1.5	1.4	1 kg 30往復	1.2	19.0	1 kg 30往復
実施例 B 2	1.44	1.6	1.5	1 kg 30往復	1.4	19.5	1 kg 30往復
実施例 B 3	1.45	1.7	1.6	1.5 kg	1.5	19.0	1 kg 30往復
実施例 A 2	1.43	1.5	1.4	1 kg 20往復	1.2	19.0	1 kg 20往復
比較例 B 1	1.42	1.4	1.3	300 g	1.1	19.0	300 g
比較例 B 2	—	—	—	—	—	—	—

第 4 表

使用組成物	反射防止フィルム B 5 - 3 a	反射防止フィルム B 5 - 3 b
	膜硬度	膜硬度
実施例 B 1	1 kg 20往復	1 kg 20往復
実施例 B 2	1 kg 20往復	1 kg 20往復
実施例 B 3	1 kg 20往復	1 kg 20往復

5

## 産業上の利用可能性

以上に述べたように、本発明に係るコーティング組成物は、電離放射線硬化性基及び熱硬化性官能基の少なくとも一方を有するフッ素含有成分（a）を主体とし、全体として電離放射線硬化性基及び熱硬化性極性基の両方を含有するバインダー系が溶解、分散していると共に、サブミクロンオーダーのサイズである無機超微粒子がコロイド状態で分散している塗工液の形態に調製することができる。

フッ素含有バインダーは屈折率が低い材料なので、屈折率の低い塗膜を形成できる。しかし、フッ素含有バインダーからなる塗膜は、原子間力が小さいフッ素原子を含有しているため硬度及び強度が不足し易い。これに対して、本発明のコーティング組成物を用いて塗膜を形成すると、当該塗膜は電離放射線の照射によ

15



り硬化させることができることに加えて、硬化したフッ素含有バインダー中にコロイド状態で分散している無機超微粒子の凝集力及び硬さによって塗膜が引き締められるので、屈折率を下げるためにバインダー成分のフッ素含有量を非常に大きくした場合でも当該塗膜の硬度及び強度の著しい低下を避けることができる。

また、本発明のコーティング組成物中にコロイド状態で分散し得る無機超微粒子は、フッ素含有成分の屈折率低下作用及び成膜性に全く又は僅かしか影響しない少量で、塗膜を引き締める効果が十分に得られ、屈折率を上げたり膜を脆くするような量を配合する必要はない。無機超微粒子は、サブミクロンオーダーのサイズなので、透明性にも優れている。

さらに、本発明のコーティング組成物のバインダー系は熱硬化性極性基を含有しているので、該コーティング組成物を用いて形成した塗膜は、熱硬化性極性基の極性基としての作用によって被塗布面に対する密着性に優れている。また、この塗膜を熱硬化させた場合には、電離放射線硬化と熱硬化の2つの硬化反応によって、架橋密度を高めることができ、さらに塗膜の硬度及び強度を向上させることができる。

従って、本発明に係るコーティング組成物を用いることによって、フッ素含有率が大きくて屈折率が非常に低く、実用に耐え得る硬度及び強度を有し、密着性及び透明性にも優れた塗膜が得られる。

また、本発明によれば、上記コーティング組成物を用いる塗布法によって上記の塗膜を作成できるので、塗膜の量産性に優れている。

本発明に係る塗膜は、上記本発明に係るコーティング組成物を用いて作成されるものであり、電離放射線で硬化させたフッ素含有バインダー中に無機超微粒子がコロイド状態で分散した構造を有している。この塗膜は、上述したところから明らかなように、屈折率が非常に低く、実用に耐え得る硬度及び強度を有し、密着性及び透明性に優れ、量産性にも優れている。この塗膜は、低い屈折率が求められる光学薄膜、なかでも特に反射防止膜の低屈折率層として好適に用いられる。

そして、本発明に係る塗膜を含んでいる反射防止膜は、液晶表示装置やCRT等の表示面に好適に適用される。

## 請 求 の 範 囲

1. 少なくとも、(A) 分子中に電離放射線で硬化する官能基及び熱硬化する極性基の一方又は両方を持つフッ素含有成分 (a) を含む 1 種又は 2 種以上のバイ  
5 ンダー成分からなり、全体として電離放射線で硬化する官能基及び熱硬化する極性基の両方を含有するバインダー系、及び、

(B) 塗工液に調製するための液状媒体中にコロイド状の形態で分散させることが可能で且つサブミクロンオーダーの無機超微粒子を含有することを特徴とする、コーティング組成物。

10

2. 前記バインダー系 (A) を溶剤に溶解又は分散してなるか、又は、液状の該バインダー系 (A) からなる液状媒体中に、(B) サブミクロンオーダーの無機超微粒子がコロイド状に分散していることを特徴とする、請求の範囲第 1 項に記載のコーティング組成物。

15

3. 前記バインダー系が、必須のバインダー成分として、電離放射線で硬化する官能基と熱硬化する極性基とを併せ持つフッ素含有成分 (a') を含んでいる、請求の範囲第 1 項に記載のコーティング組成物。

20

4. 前記バインダー系が、必須のバインダー成分として、電離放射線で硬化する官能基を持つフッ素含有成分 (a) と、分子中に少なくとも熱硬化する極性基を持つバインダー成分とを含んでいる、請求の範囲第 1 項に記載のコーティング組成物。

25

5. 前記バインダー系が、必須のバインダー成分として、熱硬化する極性基を持つフッ素含有成分 (a) と、分子中に少なくとも電離放射線で硬化する官能基を持つバインダー成分とを含んでいる、請求の範囲第 1 項に記載のコーティング組成物。

6. 前記バインダー系が、必須のバインダー成分として、前記フッ素含有成分 (a) と、分子中に電離放射線で硬化する官能基及び熱硬化する極性基の両方を持つフッ素非含有成分とを含んでいる、請求項 1 に記載のコーティング組成物。

5 7. 前記バインダー系が、必須のバインダー成分として、前記フッ素含有成分 (a) と、分子中にエチレン性不飽和結合を 2 つ以上有する多官能 (メタ) アクリレートとを含んでいる、請求項 1 に記載のコーティング組成物。

8. 前記フッ素含有成分 (a) 以外のバインダー成分は、該バインダー成分の分子内の炭素に結合している水素の少なくとも一部がフッ素原子で置換されている、請求の範囲第 1 項に記載のコーティング組成物。

9. 前記バインダー成分の熱硬化する極性基は、水素結合形成基である、請求の範囲第 1 項に記載のコーティング組成物。

15

10. 前記水素結合形成基が、水酸基、カルボキシル基、アミノ基及びエポキシ基よりなる群から選ばれる、請求の範囲第 9 項に記載のコーティング組成物。

11. 前記水素結合形成基が水酸基である、請求の範囲第 10 項に記載のコーティング組成物。

20

12. 全バインダー成分の炭素に結合している水素の 5 モル%以上がフッ素原子で置換されている、請求の範囲第 1 項に記載のコーティング組成物。

13. 前記バインダー系に含まれる全てのフッ素含有成分が、いずれも屈折率が 1.45 以下である、請求の範囲第 1 項に記載のコーティング組成物。

25

14. 前記無機超微粒子 (B) の一次粒子径が、1 nm ~ 500 nm の範囲である、請求の範囲第 1 項に記載のコーティング組成物。

15. 前記無機超微粒子（B）の屈折率が、1.60以下である、請求の範囲第1項に記載のコーティング組成物。

5 16. 前記無機超微粒子（B）は、シリカ、アルミナ、フッ化マグネシウム及びフッ化カルシウムから選ばれる少なくとも一の微粒子である、請求の範囲第1項に記載のコーティング組成物。

10 17. 前記無機超微粒子（B）は、疎水化处理された表面を持つ無機超微粒子である、請求の範囲第1項に記載のコーティング組成物。

18. 前記無機超微粒子（B）の含有量が、全固形分に対して0.1～70重量%の範囲である、請求の範囲第1項に記載のコーティング組成物。

15 19. 前記の無機超微粒子（B）の少なくとも一部は、その表面に重合性官能基を有するものである、請求の範囲第1項に記載のコーティング組成物。

20 20. 前記の無機超微粒子（B）は、その表面に重合性官能基として電離放射線で硬化する官能基及び／又は熱硬化する極性基を有するものである、請求の範囲第19項に記載のコーティング組成物。

21. 前記無機超微粒子（B）の表面に、当該無機超微粒子（B）の粒子部分100重量部当たり、重合性官能基を有する導入部分が1重量部以上の割合で存在する、請求の範囲第19項に記載のコーティング組成物。

25

22. 前記重合性官能基を有する導入部分の数平均分子量が300～20000である、請求の範囲第19項に記載のコーティング組成物。

23. 前記無機超微粒子（B）の含有量が、全固形分に対して0.1～99.

5 重量%の範囲である、請求の範囲第 19 項に記載のコーティング組成物。

24. 光学薄膜を形成するために用いられる、請求の範囲第 1 項に記載のコーティング組成物。

5

25. 反射防止膜の低屈折率層を形成するために用いられる、請求の範囲第 24 項に記載のコーティング組成物。

10 26. 請求の範囲第 1 項に記載のコーティング組成物を被塗工体の表面に塗布し、硬化させることにより得られる塗膜。

27. 前記塗膜の屈折率が 1.45 以下である、請求の範囲第 26 項に記載の塗膜。

15 28. 膜厚が 0.05 ~ 0.3  $\mu\text{m}$  の時に、屈折率が 1.45 以下で、且つ、JIS-K7361-1 に規定されるヘイズ値が前記基材だけのヘイズ値と変わらないか又は前記基材だけのヘイズ値との差が 0.1 % 以内である、請求の範囲第 26 項に記載の塗膜。

20 29. 膜厚が 0.05 ~ 0.3  $\mu\text{m}$  の時に、屈折率が 1.45 以下で、且つ、スチールウールの #0000 番を用いて膜表面を 20 回擦ることによりヘイズの変化が認められる荷重値が 1 Kg 以上である、請求の範囲第 26 項に記載の塗膜。

25 30. 膜厚が 0.05 ~ 0.3  $\mu\text{m}$  の時に、屈折率が 1.45 以下で、且つ、スチールウールの #0000 番を用いて 200 g 荷重で膜表面を 20 回擦る前後のヘイズの変化が 5 % 以下である、請求の範囲第 26 項に記載の塗膜。

31. 架橋結合により硬化しているフッ素含有バインダー中に、サブミクロン

オーダーの無機超微粒子が分散されてなることを特徴とする、塗膜。

32. 前記塗膜中のフッ素含有バインダーが、熱硬化する極性基を有している、請求の範囲第31項に記載の塗膜。

5

33. 前記塗膜は、電離放射線硬化及び熱硬化により架橋している、請求の範囲第31項に記載の塗膜。

10 34. 前記無機超微粒子と前記フッ素含有バインダーとが共有結合している、請求の範囲第31項に記載の塗膜。

35. 前記塗膜の屈折率が1.45以下である、請求の範囲第31項に記載の塗膜。

15 36. 膜厚が0.05～0.3  $\mu\text{m}$ の時に、屈折率が1.45以下で、且つ、JIS-K7361-1に規定されるヘイズ値が前記基材だけのヘイズ値と変わらないか又は前記基材だけのヘイズ値との差が0.1%以内である、請求の範囲第31項に記載の塗膜。

20 37. 膜厚が0.05～0.3  $\mu\text{m}$ の時に、屈折率が1.45以下で、且つ、スチールウールの#0000番を用いて膜表面を20回擦ることによりヘイズの変化が認められる荷重値が1Kg以上である、請求の範囲第31項に記載の塗膜。

25 38. 膜厚が0.05～0.3  $\mu\text{m}$ の時に、屈折率が1.45以下で、且つ、スチールウールの#0000番を用いて200g荷重で膜表面を20回擦る前後のヘイズの変化が5%以下である、請求の範囲第31項に記載の塗膜。

39. 光透過性を有し且つ二層以上積層する場合には互いに屈折率が異なる光

透過層を一層以上積層してなり、前記光透過層のうちの少なくともひとつが請求の範囲第 2 6 項に記載の塗膜であることを特徴とする、反射防止膜。

4 0. 光透過性を有し且つ二層以上積層する場合には互いに屈折率が異なる光透過層を一層以上積層してなり、前記光透過層のうちの少なくとも最外層が請求の範囲第 2 6 項に記載の塗膜であることを特徴とする、反射防止膜。

4 1. 光透過性を有し且つ二層以上積層する場合には互いに屈折率が異なる光透過層を一層以上積層してなり、前記光透過層のうちの少なくともひとつが請求の範囲第 3 1 項に記載の塗膜であることを特徴とする、反射防止膜。

4 2. 光透過性を有し且つ二層以上積層する場合には互いに屈折率が異なる光透過層を一層以上積層してなり、前記光透過層のうちの少なくとも最外層が請求の範囲第 3 1 項に記載の塗膜であることを特徴とする、反射防止膜。

15

4 3. 光透過性を有する基材フィルムの少なくとも一面側に直接又は他の少なくとも一層を介して、光透過性を有し且つ二層以上積層する場合には互いに屈折率が異なる光透過層を一層以上積層してなり、前記光透過層のうちの少なくともひとつが請求の範囲第 2 6 項に記載の塗膜であることを特徴とする、反射防止フィルム。

20

4 4. 前記他の層がハードコート層である、請求の範囲第 4 3 項に記載の反射防止フィルム。

25 4 5. 光透過性を有する基材フィルムの少なくとも一面側に直接又は他の少なくとも一層を介して、光透過性を有し且つ二層以上積層する場合には互いに屈折率が異なる光透過層を一層以上積層してなり、前記光透過層のうちの少なくとも最外層が請求の範囲第 2 6 項に記載の塗膜であることを特徴とする、反射防止フィルム。

46. 前記他の層がハードコート層である、請求の範囲第45項に記載の反射防止フィルム。

5 47. 光透過性を有する基材フィルムの少なくとも一面側に直接又は他の少なくとも一層を介して、光透過性を有し且つ二層以上積層する場合には互いに屈折率が異なる光透過層を一層以上積層してなり、前記光透過層のうちの少なくとも一つが請求の範囲第31項に記載の塗膜であることを特徴とする、反射防止フィルム。

10

48. 前記他の層がハードコート層である、請求の範囲第47項に記載の反射防止フィルム。

15 49. 光透過性を有する基材フィルムの少なくとも一面側に直接又は他の少なくとも一層を介して、光透過性を有し且つ二層以上積層する場合には互いに屈折率が異なる光透過層を一層以上積層してなり、前記光透過層のうちの少なくとも最外層が請求の範囲第31項に記載の塗膜であることを特徴とする、反射防止フィルム。

20 50. 前記他の層がハードコート層である、請求の範囲第49項に記載の反射防止フィルム。

51. 請求の範囲第39項乃至第42項のいずれかに記載の反射防止膜により表示面を被覆した画像表示装置。

25

52. 請求の範囲第43項乃至第50項のいずれかに記載の反射防止フィルムにより表示面を被覆した画像表示装置。



図 1

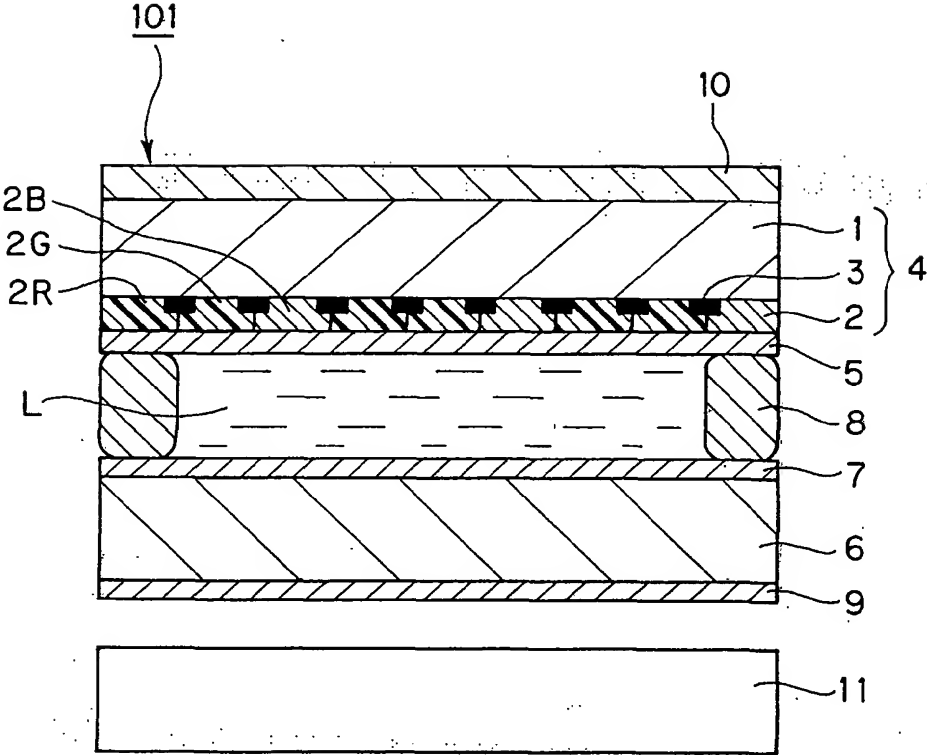


図 2

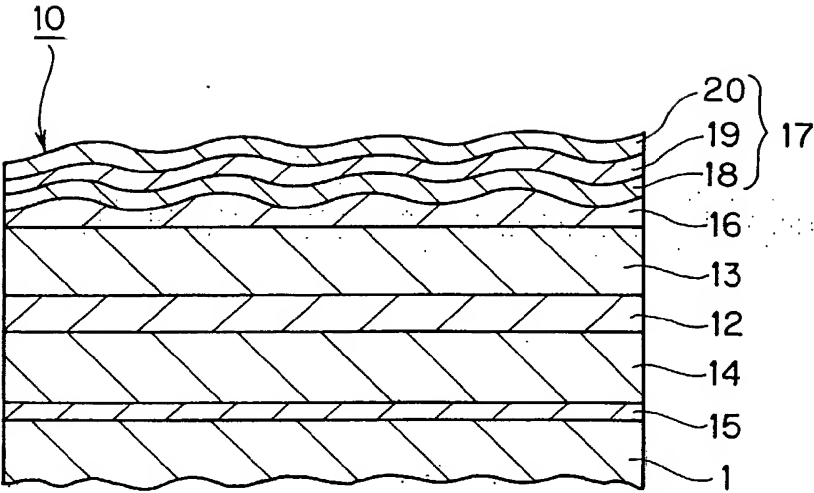
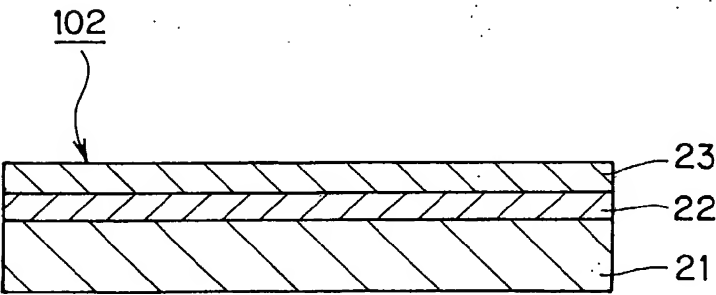


図 3



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/08928

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C09D4/00, C09D7/12, C08J7/18, B32B27/30, G02B1/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C09D4/00, C09D7/12, C09C3/00, C08J7/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 4-164970 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 10 June, 1992 (10.06.92), Claims; page 4 (Family: none)	1-52
Y	JP 6-306326 A (NOF Corp.), 01 November, 1994 (01.11.94), Claims; Par. Nos. [0015], [0019] (Family: none)	1-52
Y	JP 11-43353 A (NOF Corp.), 16 February, 1999 (16.02.99), Par. No. [0048] (Family: none)	1-52



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
03 December, 2002 (03.12.02)Date of mailing of the international search report  
21 January, 2003 (21.01.03)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP02/08928

**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-174971 A (NOF Corp.), 02 July, 1999 (02.07.99), Par. No. [0019] (Family: none)	1-52

<b>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</b> Int. Cl <sup>7</sup> C09D4/00, C09D7/12, C08J7/18, B32B27/30 G02B1/10		
<b>B. 調査を行った分野</b> 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl <sup>7</sup> C09D4/00, C09D7/12, C09C3/00, C08J7/18		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2002年 日本国実用新案登録公報 1996-2002年 日本国登録実用新案公報 1994-2002年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
<b>C. 関連すると認められる文献</b>		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 4-164970 A (日本化薬株式会社) 1992.06.10, 特許請求の範囲欄, 第4頁 (ファミリーなし)	1-52
Y	JP 6-306326 A (日本油脂株式会社) 1994.11.01, 【特許請求の範囲】, 段落【0015】, 段落【0019】 (ファミリーなし)	1-52
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 <div style="text-align: right;">03.12.02</div>	国際調査報告の発送日 <div style="text-align: right; font-size: 1.2em;">21.01.03</div>	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 大畑 通隆 電話番号 03-3581-1101 内線 3483	

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 1 1 - 4 3 3 5 3 A (日本油脂株式会社) 1 9 9 9 . 0 2 . 1 6 , 段落【0 0 4 8】 (ファミリーなし)	1 - 5 2
A	J P 1 1 - 1 7 4 9 7 1 A (日本油脂株式会社) 1 9 9 9 . 0 7 . 0 2 , 段落【0 0 1 9】 (ファミリーなし)	1 - 5 2